

Tuire Saarinen

CO<sub>2</sub>:N FYSIKAALISEN  
EROTUSPROSESSIN  
PROSESSIOLOSUHTEET

Opinnäytetyö  
Ympäristötekniologia


Marraskuu 2011




**MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU**

Mikkeli University of Applied Sciences

## KUVAILULEHTI

 <b>MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU</b> <small>Mikkeli University of Applied Sciences</small>		<b>Opinnäytetyön päivämäärä</b>  18.11.2011	
<b>Tekijä(t)</b>  Tuire Saarinen		<b>Koulutusohjelma ja suuntautuminen</b>  Ympäristötekniologia	
<b>Nimeke</b>  Hiilidioksidin fysikaalisen erotusprosessin prosessiolosuhteet			
<b>Tiivistelmä</b>  <p>CO<sub>2</sub>:n kertyminen ilmakehään nykyisellä nopeudella tulee nykyisen tietämyksen mukaan aiheuttamaan monenlaisia ongelmia. Hiilidioksidin talteenottoa pidetään yhtenä parhaista päästöjen rajoituskeinoista, sillä ihmiskunnan tuotamista kasvihuonekaasupäästöistä yli puolet (56,6 %) on hiilidioksidia. Hiilidioksidin erotusta ja talteenottoa on harjoitettu vuosikymmeniä, mutta uusia menetelmiä kehitetään kaiken aikaa paremman talteenottotehokkuuden ja alhaisempien kustannusten toivossa.</p> <p>CO<sub>2</sub>:n talteenotto savukaasuista olisi käytännöllinen talteenottomenetelmä, sillä maailmanlaajuinen siirtyminen ympäristöystävällisiin energiantuotantotapoihin tulee viemään paljon aikaa. Savukaasutalteenottoon tavallisimmin käytetyt menetelmät perustuvat kemikaalien käyttöön ja ovat tyypillisesti monimutkaisia, kalliita ja ympäristön kannalta ongelmallisia. Tässä opinnäytetyössä tarkasteltiin ennen kaikkea paitsi jo olemassa olevia talteenottomenetelmiä, myös mahdollisuutta korvata kemiallinen menetelmä absorboimalla CO<sub>2</sub>:a veteen fysikaalisesti paineen, lämpötilan ja sekoituksen avulla. Pilottiprojektissa pyrittiin kokeellisesti ylittämään Henryn lain mukainen absorptiotaso.</p> <p>Mittaustulosten perusteella CO<sub>2</sub>:n absorptio veteen ei ylittänyt Henryn lain mukaista absorptiota. Vesi on kuitenkin hyvin selektiivinen hiilidioksidin suhteen, joten sopivan ympäristöystävällisen liuottimen lisääminen prosessiin voisi mahdollistaa veden käyttämisen osana talteenottoa.</p>			
<b>Asiasanat (avainsanat)</b> Hiilidioksidi, hiilidioksidin talteenotto ja varastointi, savukaasut, erotusmenetelmät, ilmastovaikutukset, tutkimusprojektit			
<b>Sivumäärä</b>  55+11		<b>Kieli</b>  Suomi	
<b>URN</b>			
<b>Huomautus (huomautukset liitteistä)</b>			
<b>Ohjaavan opettajan nimi</b>  Martti Pouru		<b>Opinnäytetyön toimeksiantaja</b>  Mamk/LUT Kuitulaboratorio	

## DESCRIPTION

 <p><b>MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU</b> Mikkeli University of Applied Sciences</p>		<b>Date of the bachelor's thesis</b>  18 <sup>th</sup> November 2011	
<b>Author(s)</b>  Tuire Saarinen		<b>Degree programme and option</b>  Environmental technology	
<b>Name of the bachelor's thesis</b>  The Process Circumstances of the Physical Separation Process of Carbon Dioxide			
<b>Abstract</b>  <p>The accumulation of CO<sub>2</sub> into the atmosphere at its present rate is, according to present knowledge, likely to have various problematic consequences. Carbon dioxide capture is considered one of the best means of reducing emissions, since carbon dioxide covers more than half of the greenhouse gases (56,6 %) directly or indirectly emitted by humans. Carbon dioxide separation and capture techniques have existed for decades, yet new means of carbon dioxide capture are under development. The shortcoming of the existing techniques is that they usually are expensive, require complex installations or lack in efficiency.</p> <p>Carbon dioxide capture especially from flue gases is a feasible capture technique, since the transition to environmentally-friendly energy production on a worldwide scale will take time. However, the most common capture techniques are based on the use of various chemicals, which may result in difficulties as to both usage and disposal. In this bachelor's thesis I focused on reviewing some of the existing carbon capture techniques. The possibility of replacing a chemical capture method with a physical method in which carbon dioxide is dissolved in water through means of pressure, temperature and stirring was also discussed. This bachelor's thesis was made as a part of a pilot project in which the aim was to experimentally exceed the estimated CO<sub>2</sub> absorption rates predicted by Henry's Law.</p> <p>According to the measurements the absorption of CO<sub>2</sub> by water did not exceed the absorption rate predicted by Henry's Law. Water, however, dissolves carbon dioxide quite selectively. If a suitable environmentally-friendly physical solvent is discovered and added into water it may enable the usage of water as a part of a carbon dioxide capture process.</p>			
<b>Subject headings, (keywords)</b>  Carbon dioxide, carbon capture and storage (CCS), flue gases, separation processes, climate impacts, research projects			
<b>Pages</b>  55+11	<b>Language</b>  Finnish	<b>URN</b>	
<b>Remarks, notes on appendices</b>			
<b>Tutor</b>  Martti Pouru		<b>Bachelor's thesis assigned by</b>  Mamk/LUT Fiber Laboratory	

## SISÄLTÖ

1 JOHDANTO.....	1
2 HIILIDIOKSIDI - YLEISTÄ.....	2
2.1 Hiilen normaali kiertokulku luonnossa .....	4
2.2 Ilmaston lämpeneminen ja seuraukset .....	6
3 HIILIDIOKSIDIN VARASTOINTI.....	7
3.1 Varastoinnin merkitys ja haasteet .....	7
3.2 Hiilidioksidin varastointikohteet.....	8
4 HIILIDIOKSIDIN KÄYTTÖKOhteITA .....	9
4.1 Hiilidioksidi elintarviketeollisuudessa .....	9
4.2 Hiilidioksidi orgaanisten yhdisteiden tuotannossa.....	9
4.3 Hiilidioksidi energian varastoinnissa .....	10
4.4 Hiilidioksidi polttoaineentuotannossa.....	10
4.5 Hiilidioksidi liuottimena ja huokoisten materiaalien tuotannossa .....	11
4.6 Hiilidioksidin hyötykäyttö maalämpövoimaloissa.....	11
5 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO .....	12
5.1 Hiilidioksidin talteenotto prosessiteollisuudessa .....	12
5.2 Hiilidioksidin talteenotto polttoainejalostuksessa.....	13
5.3 Hiilidioksidin talteenotto energiateollisuudessa .....	13
5.3.1 Hiilidioksidin talteenotto polttokaasusta ennen polttoa.....	14
5.3.2 Hiilidioksidin talteenotto happipolton avulla .....	16
5.3.3 Hiilidioksidin talteenotto hapen kantajien avulla .....	17
5.3.4 Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista .....	17
6 SAVUKAASUTALTEENOTTOMENETELMÄT .....	17
6.1 Kemiallinen talteenottoprosessi (amiini-imeytysprosessi) .....	18
6.2 Kehitteillä olevia kemiallisia liuottimia.....	20
6.3 Fysikaalinen absorptio .....	21
6.3.1 CO <sub>2</sub> :n absorptio veteen .....	22
6.3.2 Glykolit.....	23
6.3.3 Selexol /DEPG.....	24
6.3.3 Rectisol .....	25

6.3.4 Fluor.....	25
6.3.5 Purisol.....	26
6.3.6 Estasolvan.....	27
6.3.7 Ioninesteet.....	27
6.4 Fysikaalisen ja kemiallisen liuotuksen yhdistelmä .....	27
6.5 Fysikaalinen adsorptio .....	28
6.6 Membraanit eli puoliläpäisevät kalvot .....	28
6.7 Kiinteät sorbentit.....	29
6.8 Kehitteillä olevia talteenottotekniikoita .....	29
7 YLEISTÄ TEORIAA HIILIDIOKSIDIN ABSORPTIOSTA.....	31
7.1 Kaasun absorptio.....	32
7.2 Le Châtelier'n periaate ja Henryn laki .....	32
7.3 Hiilidioksidin kemialliset reaktiot vedessä .....	34
8 KOKEELLINEN OSUUS.....	35
8.1 Työn tavoite .....	35
8.2 Menetelmät ja laitteisto .....	35
8.3 Mittarit ja kalibroinnit.....	36
8.4 Mittaukset ja tulosten tarkastelu.....	40
9 TEHOHÄVIÖT VOIMALAITOKSISSA.....	50
10 ESIMERKKITAPPAUS: MERI-PORIN PROJEKTI.....	50
11 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	51
LÄHTEET .....	52

## LIITTEET

## 1 JOHDANTO

Vallitsevan käsityksen mukaan teollistuneen ihmiskunnan tuottama hiilidioksidi voimistaa kasvihuoneilmiötä, joka puolestaan nostaa maapallon pintaosien lämpötilaa. Ilmiö sinänsä on luonnollinen, mutta päästöjen vaikutuksesta normaalia nopeampi. Päästöjä aiheutuu erityisesti fossiilisten polttoaineiden käytöstä. Ilmaston lämpenemisestä seuraa monenlaisia ongelmia etenkin niille, jotka elävät jo ennestään ääriolosuhteissa. Seuraukset tulevat olemaan monimuotoisia ja vaikeasti ennustettavia, mutta ainakin erilaiset ääri-ilmiöt, kuten kuivuus ja tulvat, sekä niiden seurauksena pakolaisuus tulevat arvioiden mukaan lisääntymään. [1.]

Keskimäärin 40 % ihmiskunnan tuottamista hiilidioksidipäästöistä syntyy kiinteissä energiantuotantolaitoksissa [2, s. 6]. Hiilidioksidipäästöjen tuotantoa moninaisissa teollisuusprosesseissa ei käytännössä pystytä estämään, eikä uusiutuvia energianlähteitä saada käyttöön riittävän laajassa mittakaavassa tarpeeksi nopeasti.

Hiilidioksidin talteenottoa pidetäänkin yhtenä varteenotettavimmista päästöjen rajoituskeinoista, sillä kaikista ihmiskunnan tuottamista kasvihuonekaasupäästöistä yli puolet (56,6 %) on hiilidioksidia [3, s. 24, 6].

Hiilidioksidin talteenottoon on jo kehitetty useita eri tekniikoita, mutta ne ovat kalliita ja vaativat usein muutoksia tuotantoprosesseihin. Lisäksi talteenottosovellusten asentaminen eri tuotantolaitoksiin voi olla hankalaa. Erilaisia talteenottotekniikoita pyritään parhaillaankin kehittämään eri puolilla maailmaa, jotta hiilidioksidi saataisiin mahdollisimman edullisesti ja tehokkaasti talteen ja hyötykäyttöön, tai ainakin estettyä sen pääsy ilmakehään.

Koska vallitsevana energiantuotantotapana kautta maailman on edelleen polttoaineen suora poltto ilman kanssa, voidaan päästöjä yrittää hillitä erottamalla hiilidioksidia savukaasuista [2, s. 6].

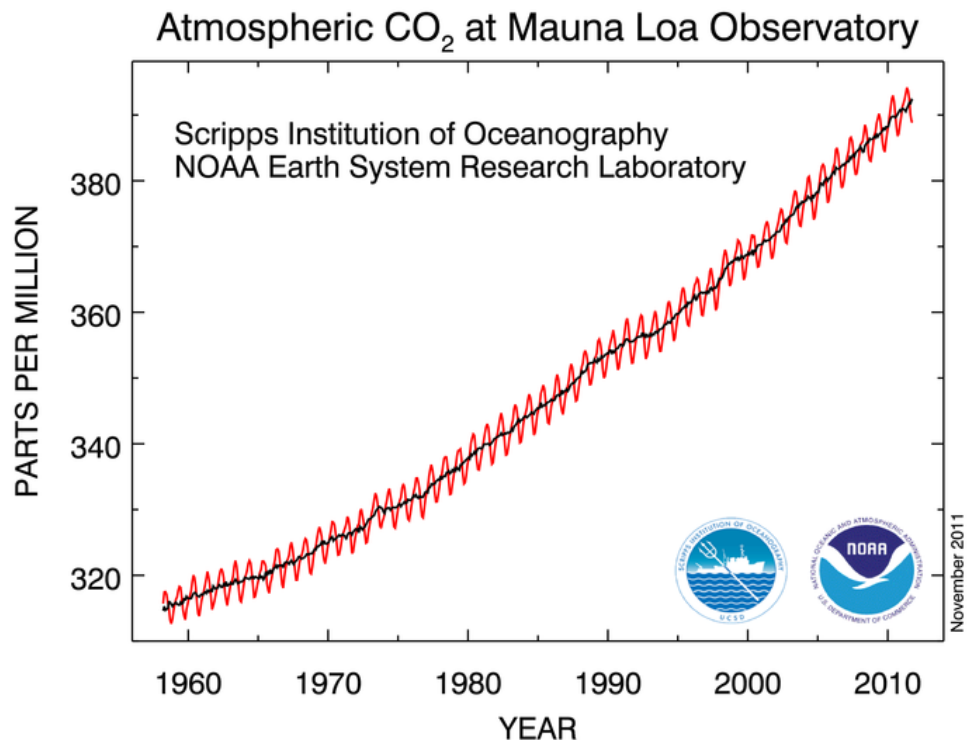
Menetelmänä savukaasutalteenotto olisi helpoimmin sovellettavissa eri laitostyyppeihin myös esimerkiksi kehitysmaissa. Savukaasuista hiilidioksidia voidaan erottaa joko kemiallisilla tai fysikaalisilla menetelmillä tai niiden yhdistelmällä.

Nykyään hiilidioksidia erotetaan ammoniakkin valmistuksessa, maakaasun esikäsitellyssä sekä hiilidioksidin valmistusprosesseissa. Hiilidioksidia käytetään virvoitusjuomien valmistuksessa, hitsauksen ja elintarvikepakkausten suojakaasuna, paperimassan käsittelyssä, kasvihuoneissa, pH:n säätöä varten teollisuusprosesseissa sekä kylmäaineena. Hiilidioksidin hyötykäyttö on Suomessa erittäin vähäistä. [4, s. 16, 14].

Tässä opinnäytetyössä pyrin lyhyesti kertomaan hiilidioksidin merkityksestä kasvihuoneilmiöön. Esittelen myös nykyisin käytössä olevia CO<sub>2</sub>:n talteenottotekniikoita painopisteenä fysikaalinen absorptio sekä kuvaan uuden potentiaalisen talteenottomenetelmän tutkimustyötä Lappeenrannan teknillisen yliopiston ja Mikkelin Ammattikorkeakoulun alaisessa kuitulaboratoriossa Savonlinnassa. Kyseisessä pilottiprojektissa liuotimme hiilidioksidia veteen tutkija DI Teijo Linnasen opastuksella ja hänen tarkoitusta varten kehittämässään suljetussa systeemissä paineen ja sekoituksen avulla. Tavoitteena oli päästä prosessiolosuhteita muuttamalla hiilidioksidin liukoisuudessa ylikyllästymistilaan ja ylittää käytännössä Henryn lain mukaiset laskennalliset arviot. Tarkastelen saatujen mittaustulosten perusteella sekoituksen, hiilidioksidikaasun pitoisuuden, paineen ja lämpötilan vaikutusta hiilidioksidin absorptioon. Lisäksi kerron hiilidioksidin hyötykäyttömahdollisuuksista.

## 2 HIILIDIOKSIDI - YLEISTÄ

Hiilidioksidi (CO<sub>2</sub>) on ihmiskunnan tuottamista kasvihuonekaasuista merkittävin. 1950-luvulta lähtien sen pitoisuutta on mitattu suoraan ilmakehästä (kuva 1). Varhaisempien aikojen pitoisuuksista on saatu tietoa analysoimalla napajäätiköiden sisälle jääneitä kaasukuplia. Saatujen tietojen perusteella on havaittu, että hiilidioksidin pitoisuus on lisääntynyt teollistumista edeltävän ajan noin 280 ppm:stä (ppm = tilavuuden miljoonasosa) jo runsaaseen 380 ppm:ään. Nousua on siis noin 35 %. Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvu jatkuu edelleen keskimäärin noin 2 ppm:n verran vuodessa. [5.]

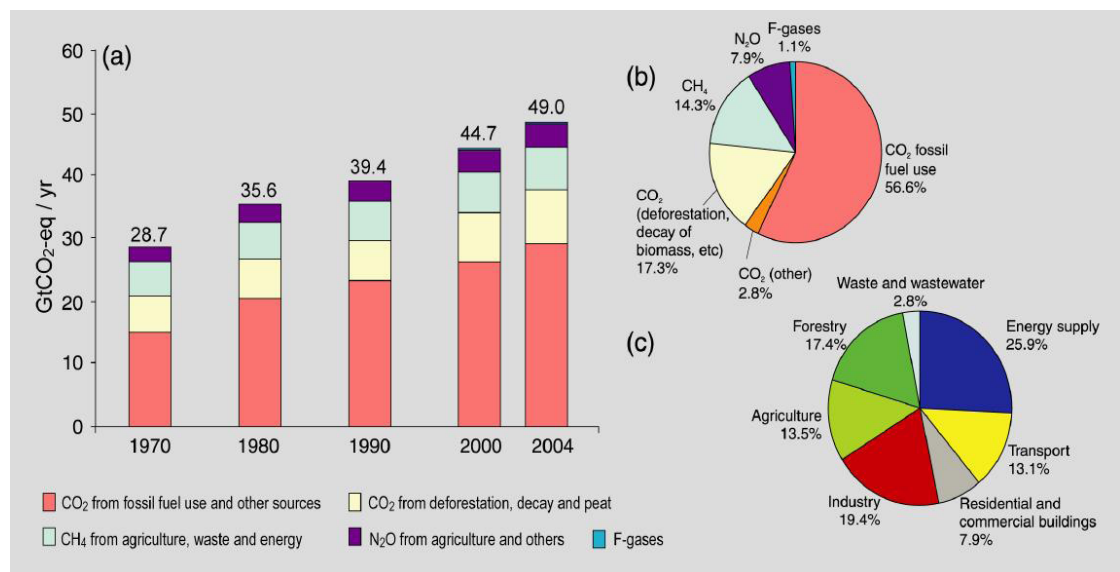


**KUVA 1. Havaijilla sijaitsevalla Mauna Loan havaintoasemalla mitatut ilmakehän CO<sub>2</sub> -pitoisuudet vuodesta 1958 alkaen. Trendi on selvästi nouseva. [6.] Pitoisuuden muutos lyhyellä aikavälillä johtuu vuodenaikojen vaihtelusta [5].**

Hiilidioksidi lisääntyy ilmakehässä pääasiassa fossiilisten polttoaineiden, kuten öljyn, maakaasun ja kivihiilen käytön seurauksena. Niistä aiheutuneet päästöt vuosina 2000 - 2005 olivat hiileksi muutettuina 7,2 gigatonnia eli 7 200 000 000 tonnia vuodessa. Myös trooppisten metsien tuhoaminen aiheuttaa suuria hiilidioksidipäästöjä. Arvioiden mukaan 1990-luvulla niistä vapautui vuodessa 0,5 - 2,7 gigatonnia hiiltä. [5.]

Vuonna 2005 maailmanlaajuiset CO<sub>2</sub> -päästöt olivat 26,3 Gt, joka on 13 % enemmän kuin vuonna 2000. CO<sub>2</sub>-päästöt sähkön- ja lämmöntuotannon osalta oli 9,6 Gt (1 Gt = 1 000 000 000 t). [4, s. 14–15.] IPCC:n selvityksen mukaan hiilidioksidin vuotuiset päästöt lisääntyivät noin 80 % vuosina 1970–2004 (kuva 2) [3, s. 6].

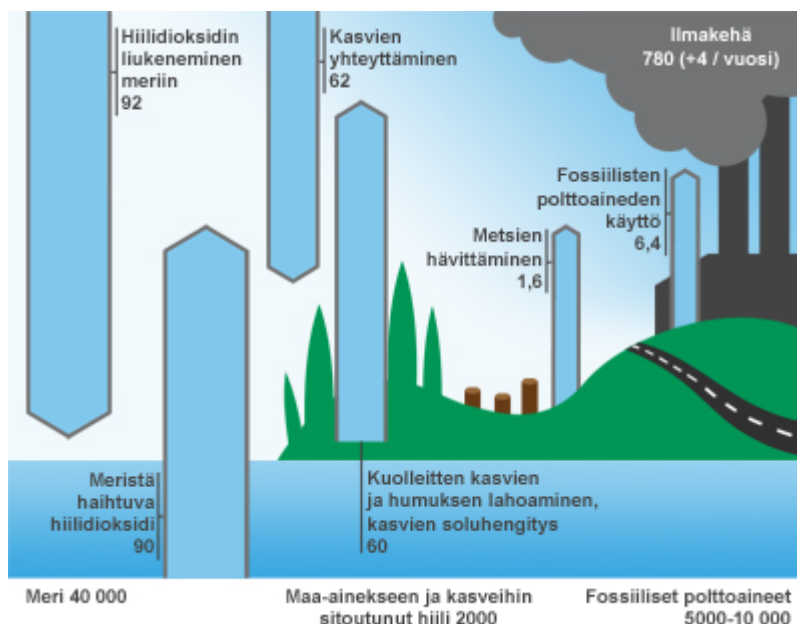




**KUVA 2. Hiilidioksidi (CO<sub>2</sub>) on tärkein ihmisen toiminnasta johtuva kasvihuonekaasu. (a) Ihmisen toiminnasta johtuvat maailmanlaajuiset kasvihuonekaasupäästöt vuosina 1970–2004. (b) Eri kasvihuonekaasujen osuudet vuoden 2004 päästöistä hiilidioksidiekvivalentin mukaan. (c) Eri sektoreiden osuudet vuoden 2004 päästöistä hiilidioksidiekvivalentin mukaan (metsätalous sisältää metsäkadon). [3, s. 6.]**

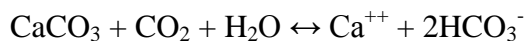
## 2.1 Hiilen normaali kiertokulku luonnossa

Luonnossa hiili kiertää jatkuvasti eri varastojen välillä (kuva 3). Kasvit sitovat ilman hiilidioksidia yhteyttäessään ja vapauttavat sitä soluhengityksessä ja lahoamisvaiheessa. Hiilidioksidia myös liukenee meriveden ylimpiin kerroksiin, joista se vapautuu jälleen ilmakehään. Valtamerissä kasvavat yksisoluiset levät sitovat hiilidioksidia ja lahotessaan vajoavat mereen vapauttaen hiilidioksidia syvempiin vesikerroksiin. Syvemmistä kerroksista hiilidioksidi ei pääse siirtymään suoraan ilmaan. Ilmiötä kutsutaan biologiseksi hiilipumpuksi ja se selittää, miksi suuri osa hiilidioksidista on maapallolla varastoitunut meriin. Ilmaston lämpeneminen tulee tutkimusten mukaan vaikuttamaan merivesien virtauksiin ja lämpötiloihin, jolloin levien kasvu ja hiilidioksidipumpun teho heikkenevät. Tällöin meret eivät enää kykene sitomaan hiilidioksidia entisellä teholla. [5.]



**KUVA 3. Ilmakehän hiilidioksiditase [5].**

Luonnonvedet toimivat sekä hiilidioksidinieluna että hiilidioksidin lähteenä, koska pintavesi pyrkii tasapainoon ilmakehän kanssa. Pohjavesissä tai vastaavissa suljetuissa systeemeissä, jotka eivät ole suorassa kosketuksessa ilmakehän kanssa, voi hiilidioksidipitoisuus kuitenkin olla suurempi. Tasapainon asettumiseen vaikuttaa myös kalsiumkarbonaatin liukeneminen:



Hiilidioksidipitoisuuden kasvu ilmakehässä lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta. [7, s. 119.]

Ilman hiilidioksidipitoisuuden kasvaessa myös mereen liukenee enemmän hiilidioksidiä. Lisäksi liuenneen hiilidioksidin osapaine kasvaa Henryn lain mukaisesti. Osapaineen kasvaessa myös liuenneen hiilihapon pitoisuus kasvaa ja veden pH laskee. Arvioiden mukaan merien pintakerroksen pH-arvo muuttuu tämän vuosisadan puolivälissä nykyisestä 8,12:sta 7,9:ään. Vaikka pH-yksikköinä ero vaikuttaa pieneltä, sillä tulee käytännössä olemaan haitallisia vaikutuksia vesieliöstön luuston ja tukirakenteiden muodostumiseen. [7, s. 118–119.]

Hiilidioksidipitoisuuden nousu ja lasku lyhyellä aikavälillä liittyy vuodenaikojen vaihteluun. Kesäisin pohjoisen pallonpuoliskon kasvit sitovat suuria hiilidioksidimääriä yhteyttäessään. Syksyllä ja talvella ne vastaavasti vapauttavat hiilidioksidiä takaisin

ilmakehään soluhengityksen ja lahoamisen seurauksena. [5.]

Hallitustenvälisen ilmastopaneelin IPCC:n (Intergovernmental Panel on Climate Change) laskelmien mukaan ihmiskunnan 1700-luvulta lähtien tuottamasta hiilidioksidista on ilmakehässä edelleen 45 %, merissä 30 % sekä kasveissa ja maaperässä 25 %. [5.]

Lämpimässä ilmastossa kasvien jäänteet lahoavat nopeasti ja tällaisilla alueilla kasvien sitoma hiilidioksidi palautuu nopeasti takaisin ilmakehään. Ilmaston lämpenemisen myötä kasvien kasvuedellytykset ja siten hiilidioksidin sitomistehokkuus joko heikenevät tai paranevat alueesta riippuen. Isobritannialaisen Hadley -keskuksen ennusteiden mukaan Amazonin alueella sademäärien ennustetaan vähenevän selvästi, jolloin sademetsien tilalle tulisi savannikasvillisuutta. Savannin kasvillisuus ei sido hiilidioksidia yhtä hyvin kuin sademetsän kasvillisuus. Toisaalta nykyiset tundra-alueet metsittyessään alkavat vastaavasti sitoa enemmän hiilidioksidia. [5.]

Koko maapallon mitassa näyttää siltä, että tulevaisuudessa hiiltä varastoituu sekä meriin että kasvipeitteeseen nykyistä vähemmän. Ilmakehän hiilidioksidin määrä saattaa kasvaa nopeammin kuin tähän mennessä on arveltu. [5.]

## **2.2 Ilmaston lämpeneminen ja seuraukset**

Ilmasto lämpenee kiistattomasti. Viimeisimpien tutkimusten perusteella maapallon keskilämpötila on noussut. Lisäksi valtameret ovat lämmenneet, merenpinta on noussut ja lumen ja jään sulaminen on kiihtynyt. Lämpötilan keskimääräinen nousutrendi vuosina 1906–2005 oli 0,74 °C (0,56 – 0,92 °C). Lämpötila on noussut laajoilla alueilla kautta maapallon, eniten kuitenkin pohjoisilla leveysasteilla. [3, s. 2.]

Ilmastomuutoksen myötä tulvat, rankkasateet, kuivuus, nälänhätä ja pakolaisuus lisääntyvät, mutta tarkkoja arvioita on vaikea tehdä. Mitä nopeammin ja tehokkaammin kasvihuonekaasupäästöjä onnistutaan hillitsemään, sitä vähäisempiä myös ilmastomuutoksen seuraukset tulevat kuitenkin olemaan. [4, s. 11.]

Ilmakehän keskilämpötilan nousu on pyritty rajoittamaan 2 celsiusasteeseen esiteolliseen aikaan verrattuna. Jotta tähän tavoitteeseen päästäisiin, kasvihuonekaasupäästöjen pitäisi vähentyä 50,80 % vuoden 2000 tasosta vuoteen 2050 mennessä. Muutokset ilmakehässä tapahtuvat hyvin hitaasti, joten ilmakehän lämpeneminen tulee jatkumaan vielä pitkään päästöjen vähentämisen jälkeen. Tästä syystä toimenpiteisiin on syytä ryhtyä mahdollisimman pian, jotta riskit ja haittavaikutukset jäisivät mahdollisimman vähäisiksi. Lisäksi ilmastomuutoksen hillinnän aiheuttamat kustannukset tulisivat jäämään huomattavasti pienemmiksi (1.2 % globaalista BKT:sta) kuin ilmastomuutoksesta aiheutuvat kustannukset (5.20 % globaalista BKT:sta), mikäli toimenpiteisiin ryhdytään nopeasti maailmanlaajuisesti. Ilmastomuutoksen hillintää pidetäänkin yhtenä aikakautemme suurimmista haasteista. [4, s. 11.]

### 3 HIILIDIOKSIDIN VARASTOINTI

#### 3.1 Varastoinnin merkitys ja haasteet

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (*carbon capture and storage, CCS*) on yksi merkittävimmistä tulevaisuuden hiilidioksidipäästöjen vähentämiskeinoista, ja se on laajan tutkimuksen kohteena kautta maailman. Tekniikka perustuu hiilidioksidin talteenottoon suurissa pistelähteissä, kuten teollisuus- ja voimalaitoksissa. Talteenoton jälkeen hiilidioksidi puhdistetaan, puristetaan kokoon ja kuljetetaan pitkäaikaiseen säilytykseen. Kemianteollisuudessa sekä öljy- ja kaasuteollisuudessa talteenottoteknologiaa on jo käytössä, mutta vaatii kehittämistä, jotta sitä voitaisiin soveltaa myös muissa suurissa kohteissa. Yksi keskeisistä ongelmista on talteen otettavan hiilidioksidin suuri määrä, mikä lisää voimalaitosten energiankulutusta ja heikentää niiden hyötysuhdetta. Myös hiilidioksidin pitkäaikainen varastointi on hankalaa. Paitsi kunnollisia tekniikoita, tarvitaan myös kansainvälisiä säännöstöjä hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin soveltamista varten. [4, s. 11–12.]

Fossiilisia polttoaineita käytetään laajalti maailmassa ja Aasiassa niiden käyttö lisääntyy kaiken aikaa. Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen muilla keinoilla vie aikaa jopa vuosikymmeniä, minkä vuoksi kasvihuonekaasupäästöjä on hankalaa vähentää tarpeeksi nopeasti muutoin kuin hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia lisäämällä. VTT:n arvioiden mukaan fossiilisten polttoaineiden käyttö tulee kokonaisuudessaan

lisääntymään noin 50 %:lla vuoden 2005 tasosta vuoteen 2050 mennessä. VTT ja IPCC ovat kumpikin arvioineet, että hiilidioksidipäästöt jatkavat kasvuaan, ellei tilanteeseen puututa poliittisin keinoin. Lisäksi käyttöön tulee ottaa kaikki mahdolliset keinot päästöjen vähentämiseksi, sillä mikään yksittäinen keino ei ole yksistään riittävä. [4, s. 12.]

Näitä mahdollisia keinoja ovat energian säästäminen ja energiatehokkuuden lisääminen, vähähiilisiin polttoaineisiin siirtyminen, ydinvoiman ja uusiutuvan energian lisääminen sekä hiilidioksidin talteenotto ja varastointi. Lisäksi metsitystä tulee lisätä ja maatalouden, teollisuuden ja jätehuollon kaikkia kasvihuonekaasupäästöjä vähentää. Näistä menetelmistä hiilidioksidin talteenotolla ja varastoinnilla näyttää olevan suurin potentiaali energiasektorin hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä tällä vuosisadalla. [4, s. 12–13.]

Hiilidioksidin talteenotosta ja varastoinnista on keskusteltu Suomessa jo 1990-luvulla, mutta se on saanut osakseen vähäistä kiinnostusta korkeiden kustannusten sekä varastointia ajatellen Suomen epäsuotuisan geologian vuoksi. Lisäksi Suomessa korvataan fossiilisten polttoaineiden käyttöä osittain bioenergialla. Sitten kiinnostus on lisääntynyt kansainvälisen keskustelun ja EU:n päästövähennystavoitteiden myötä. Suomessa ollaan kiinnostuneita etenkin mahdollisuudesta viedä CCS-teknologiaa ulkomaille. [4, s. 13.]

### **3.2 Hiilidioksidin varastointikohteet**

Hiilidioksidia on mahdollista varastoida usealla eri tavalla. Yksi mahdollisuus on injektoida sitä maanalaisiin hiilikerrostumiin. Injektoinnin yhteydessä vapautuu metaania. Hiilidioksidia voidaan myös varastoida tyhjentyneisiin öljy- ja kaasukenttiin. Niissä on kuitenkin tavallisesti useita porausreikiä, jotka voivat aiheuttaa vuotoriskin. [8.]

Hiilidioksidia voidaan hyödyntää myös öljynporauksessa siten, että hiilidioksidia injektoidaan geologisiin muodostumiin, jolloin öljyä saadaan tehokkaammin esiin maan alta (enhanced oil recovery, EOR). Tällaisia kohteita on kuitenkin liian vähän ja ne

ovat geologisesti eristäytyneitä, jotta hiilidioksidia voitaisiin varastoida niihin laajalaisesti. [8.]

Hiilidioksidia voidaan varastoida myös syviin suolavesikerrostumiin sekä maa- että merialueilla. Syvät suolavesikerrostumat ovat huokoista kiveä/kalliota, jossa on hyvin suolaista vettä. Hankaluutena tässä varastointitavassa on epävarmuus siitä, mihin kohteisiin hiilidioksidia voidaan turvallisesti ja ympäristöä pilaamatta varastoida. [8.]

Luonnossa kaasu- ja öljyesiintymistä vapautuva hiilidioksidi tyypillisesti joko liukenee hiilihappona pohjaveteen tai sitoutuu karbonaattimineraaleina kiviainekseen. Stuart Gilfillan Edinburghin yliopistosta Skotlannista tutki kollegoineen yhdeksällä eri maakaasukentällä, mihin vapautuva hiilidioksidi päätyy. Tutkimuksen mukaan jopa 90 prosenttia maanalaisesta hiilidioksidista liukenee veteen. Pohjavesi on suhteellisen pysyvä hiilidioksidivarasto, tosin hiilidioksidia vapautuu muun muassa kuumista lähteistä. Luonnon menetelmien tuntemisen uskotaan edistävän myös ihmisen tuottamien hiilipäästöjen turvallista talteenottoa. [9.]

## **4 HIILIDIOKSIDIN KÄYTTÖKOhteITA**

### **4.1 Hiilidioksidi elintarviketeollisuudessa**

Floridan yliopistossa tehtyjen tutkimusten mukaan tuoremehuissa olevat bakteerit (mm. koli-, salmonella- ja listeriabakteerit) voidaan tuhota kuumentamisen sijaan menetelmällä, jossa tuoremehu kyllästetään suuripaineisella hiilidioksidilla kymmeneksi minuutiksi, jonka jälkeen hiilidioksidi päästetään mehusta pois. Käsittely ei muuta mehun makua, mutta kaikki mehuun tutkimusta varten lisätyt bakteerit kuolevat. [10.]

Mikäli hiilidioksidi on riittävän puhdasta, sitä voidaan käyttää esimerkiksi elintarviketeollisuudessa taikinan nostattamiseen [11].

### **4.2 Hiilidioksidi orgaanisten yhdisteiden tuotannossa**

Viimeaikaisten tutkimusten mukaan hiilidioksidin sähkökemiallisella pelkistämisellä voidaan tuottaa orgaanisia yhdisteitä, joilla on korkea virtahyötysuhde, kuten metaanieli muurahaishappoa ( $\text{HCOOH}$ ), hiilimonoksidia, metaania ja etyleeniä. Niitä voidaan

edelleen käyttää raaka-aineena kemiallisten yhdisteiden tuotannossa tai muuttaa hiilivetyt polttoaineeksi. Hiilidioksidia voidaan siis käyttää paitsi energiankantajana, myös uusiutuvien hiilivetyt polttoaineiden tuotantoon hiilidioksidista, vedestä ja uusiutuvasta sähköstä sekä käytännöllisenä keinona sähköenergian varastointiin kemiallisessa muodossa. Sen avulla voidaan tasoittaa tuuli- ja aurinkoenergian katkonaista sähkön-tuotantoa. [12, s. 3451–3458.]

### **4.3 Hiilidioksidi energian varastoinnissa**

Monien uusiutuvien energialähteiden keskeisenä ongelmana on katkonaisuus tai jaksottaisuus, minkä vuoksi varastoiminen tuottaa hankaluuksia. Sähkökemiallinen pelkistäminen kuitenkin mahdollistaa jaksottaisen energian varastoimisen kemiallisiin sidoksiin hiilen ja vedyn (C-H) sekä kahden hiilen (C-C) välillä. Tällainen varastointitapa on esimerkiksi pattereita käytännöllisempi suuremman energiatihedyyden ansiosta. Lisäksi se mahdollistaa jo olemassa olevan nestemäistä polttoainetta varten kehitetyn infrastruktuurin hyödyntämisen. Jotta hiilidioksidin sähkökemiallinen muuntaminen olisi menetelmänä käyttökelpoinen, reaktionopeuksia ja energiatehokkuutta pitäisi pystyä lisäämään, mitä varten tulee kehittää parempia katalyytteja. [13, s. 3478–3479.]

### **4.4 Hiilidioksidi polttoaineentuotannossa**

Aurinkoenergiaan perustuvalla tekniikalla hiilidioksidi voidaan muuttaa polttoaineeksi. Viime aikoina on kehitetty fotokatalyyttinen prosessi, jolla hiilidioksidi ja vesihöyry voidaan auringonvalon avulla muuttaa polttoaineeksi. [14, s. 1259–1278]

Sähkökemialliseen pelkistämiseen verrattuna hiilidioksidin suorassa fotokatalyyttisessä pelkistämisessä vältetään sähköä tuottava välivaihe, mikä tekee fotokatalyyttisestä menetelmästä mahdollisesti tehokkaamman. Keskeinen rajoittava tekijä hiilidioksidin muuntamisessa on hiilidioksidin hidas massasiirtymä katodin pinnalle, mitä pahentaa hiilidioksidin alhainen liukoisuus monissa elektrolyyeteissä. Ratkaisuksi on ehdotettu muun muassa ioninesteitä. Ioninesteet ovat heikosti haihtuvia ja niiden lämpöstabiilius on hyvä. Lisäksi hiilidioksidin fysikaalinen liukoisuus ioninesteisiin on korkea. Liukoisuutta voidaan kasvattaa myös kiinnittämällä funktionaalisia ryhmiä niihin ionei-

hin, jotka reagoivat hiilidioksidin kanssa. Kun huomioidaan, että ioninesteet johtavat sähköä, ne voivat toimia hyvinä elektrolyytteinä pelkistysreaktioille.

Joka tapauksessa hiilidioksidia pelkistämällä tuotettu polttoaine tulee kalliimmaksi kuin maasta pumpattavan hiilen käyttäminen vastaavaan tarkoitukseen.

[13, s. 3478–3479.]

Aihealueen tutkimustyöstä on saatu rohkaisevia tuloksia, mutta kehitystyö on vielä kesken ja vaatii merkittäviä edistysaskeleita ennen kuin hiilidioksidin hyötykäyttö sähkökemiallisesti muuntamalla muodostuu toimivaksi teknologiaksi [12].

#### **4.5 Hiilidioksidi liuottimena ja huokoisten materiaalien tuotannossa**

Hiilidioksidia voidaan käyttää liuottimena polymeerisynteessissä [15, s. 383–393].

Polymeerit ovat suurimolekyyllisiä orgaanisia yhdisteitä, joista luonnossa esiintyviä esimerkkejä ovat muun muassa proteiinit ja selluloosa. Synteettisistä polymeerimolekyyleistä valmistetaan muoveja. [16, s. 358.]

Hiilidioksidia voidaan hyödyntää ennen kaikkea huokoisten materiaalien tuotannossa ja muokkaamisessa. Huokoisia materiaaleja käytetään monissa sovelluksissa, kuten kemiallisessa erotuksessa, katalyysissa, sekä biolääketieteessä. [15, s. 384.] Vettä ja hiilidioksidia käyttämällä saadaan aikaiseksi erittäin huokoisia materiaaleja ilman erilisiä orgaanisia liuottimia. Tätä niin sanottua HIPE-menetelmää (high internal phase emulsion) voidaan hyödyntää etenkin tuotettaessa alhaisen tiheyden ( $\sim 0,1 \text{ g/cm}^3$ ) tuotteita suurehkoilla huokoskoolla ( $6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) vesiliukoisista vinyylimonomeereista kuten akryyliamidista ja hydroksietyyliakrylaatista. [15, s. 386–387.] Lisäksi tutkimuksissa on havaittu, että synteettisistä polymeereista polyvinyylasetaatti (PVAc) liukenee hiilidioksidiin erityisen hyvin [15, s. 390].

#### **4.6 Hiilidioksidin hyötykäyttö maalämpövoimaloissa**

Amerikkalaistutkija Donald Brownin mukaan maalämpövoimalat voisivat poistaa hiilidioksidia ilmakehästä ja tuottaa sen avulla energiaa. Lämpöä voitaisiin noutaa maan sisältä käyttäen veden sijaan hiilidioksidia. Hydrogeologi Karsten Pruess Berkeleyn yliopistosta tutki teoriaa ranskalaisessa Soultzin voimalassa ja havaittiin, että hiilidioksidin käyttö lisäisi voimalan energiantuotantoa ainakin puolella. Hiilidioksidi



ei sido yhtä paljon lämpöä kuin vesi, mutta se parantaa tehokkuutta, sillä kaasu kulkee järjestelmän läpi vettä nopeammin. Hiilidioksidin pumppaaminen kuluttaa myös vähemmän energiaa kuin veden pumppaaminen. Samalla menetelmä toimisi hiilidioksidineluna kaasun tihkuessa kiven sisään. Pieni geoterminen voimala voisi laskelmien mukaan tallettaa miljoona tonnia hiiltä, mikä vastaa 150 megawatin hiilivoimalan päästöjä vuodessa. Samalla voitaisiin tuottaa 50 megawattia energiaa. [17.]

## **5 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO**

### **5.1 Hiilidioksidin talteenotto prosessiteollisuudessa**

Teollisuuden kuluttama energia vuonna 2005 oli noin kolmasosa maailman energiankulutuksesta ja sen tuottamat suorat ja epäsuorat hiilidioksidipäästöt kokonaisuudessaan 9,9 Gt, mikä vastasi 37 % koko maailman hiilidioksidipäästöistä.

Suorista päästöistä, joita oli 6,7 Gt, terästeollisuus aiheutti 30 %, mineraaliteollisuus (lähinnä sementtiteollisuus) 26 % ja kemia- sekä petrokemiateollisuus 16 % päästöistä. Teollisuuden prosessikaasujen hiilidioksidipitoisuus on yleensä suuri, minkä vuoksi niistä olisi helpompaa erottaa hiilidioksidia kuin energiantuotantolaitosten savukaasuista. Suuria teollisuuslaitoksia on kuitenkin vähän verrattuna energiantuotantolaitoksiin, jolloin erotustekniikan soveltamispotentiaali on pieni. [4, s.21.]

Terästeollisuudessa hiilidioksidia voidaan ottaa talteen paitsi pesurin avulla savukaasuista, myös happimasuunilla. Sementtiteollisuuden kalkinpoltossa olisi mahdollista hyödyntää samoja menetelmiä, joita käytetään energiantuotannossa, mutta seurauksena olisi sementin hinnan nousu 40.90 %:lla. [4, s. 21.]

Ammoniakin tuotannossa erotetaan osa hiilidioksidipäästöistä urean valmistusta varten, mutta peräti 180 Mt jää maailmanlaajuisesti hyödyntämättä. Paperi- ja massateollisuudessa talteenottoa ei juuri sovelleta polttoaineissa olevan suuren biomassaosuuden vuoksi, vaikka se olisi mahdollista. Hiilidioksidia erotetaan myös juomateollisuudessa sekä vedyn ja joidenkin kemikaalien (esim. kalsiumkloridin) valmistuksen yhteydessä. [4, s. 21–22.]

## **5.2 Hiilidioksidin talteenotto polttoainetalostuksessa**

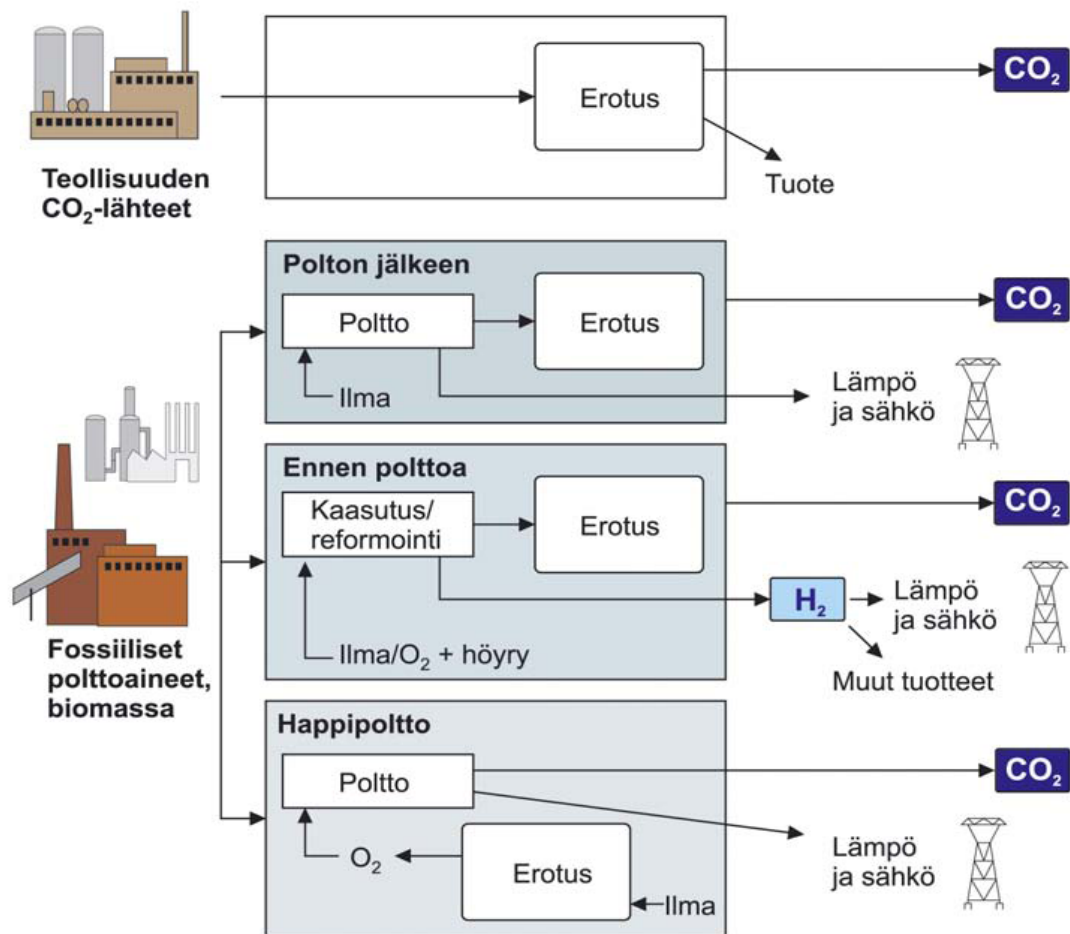
Kivihien, öljyn ja kaasun tuotannosta aiheutuvat vuosittaisen hiilidioksidipäästöt ovat noin 400 Mt. Öljyn ja kaasun talostaminen tuottaa lisäksi vuosittain noin 700 Mt:n hiilidioksidipäästöt. Viimeksi mainitut päästöt tulevat IEA:n selvitysten mukaan kasvamaan tulevina vuosina, sillä huonolaatuisten raakaöljyjen tuotanto lisääntyy. Hiilidioksidia voitaisiin ottaa talteen useimmista polttoainetalostusprosesseista, mutta toistaiseksi näin on toimittu lähinnä vain maakaasutuotannossa, jossa hiilidioksidia erotetaan maakaasun puhdistamiseksi. [4, s. 22.]

Myös polttoaineen valmistuksessa syntyy suuria määriä hiilidioksidia. Hiilidioksidin talteenotto dieselin valmistusprosessista olisi halvempaa ja helpompaa kuin voimalaitosten savukaasuista. Joissakin öljyntalostamoissa hiilidioksidia otetaankin jo talteen, puhdistetaan ja myydään teollisuuskäyttöön. Hiilidioksidia syntyy sivutuotteena myös biopolttoainetalostusprosesseissa. Myös niihin hiilidioksidin talteenottoa olisi mahdollista ja aiheellistakin soveltaa, sillä EU:n suunnitelmissa on lisätä biopolttoainetalon käyttöä. Olettaen, että EU:n tavoitteet toteutuvat, kymmenen vuoden kuluttua Euroopan biopolttoainetalostamoiden hiilidioksidipäästöt ovat kymmenien miljoonien tonnin luokkaa. [4, s. 22.]

## **5.3 Hiilidioksidin talteenotto energiateollisuudessa**

Hiilidioksidin erottamiseen käytetään nykyisin kolmea eri perustekniikkaa prosesseista ja voimalaitostyyppistä riippuen (kuva 4). Käytössä olevat tekniikat ovat talteenotto savukaasuista, talteenotto ennen polttoja ja talteenotto happipolton avulla. Lisäksi kehitysasteella on muun muassa hapen kantajiin perustuva polttotekniikka. Nämä kaikki kuitenkin kuluttavat paljon energiaa. Arvioiden mukaan hiilidioksidin erotus lisäisi polttoainetalonkulutusta 10.40 % ja sähkötuotannon kustannuksia 20.90 % polttoainetalon

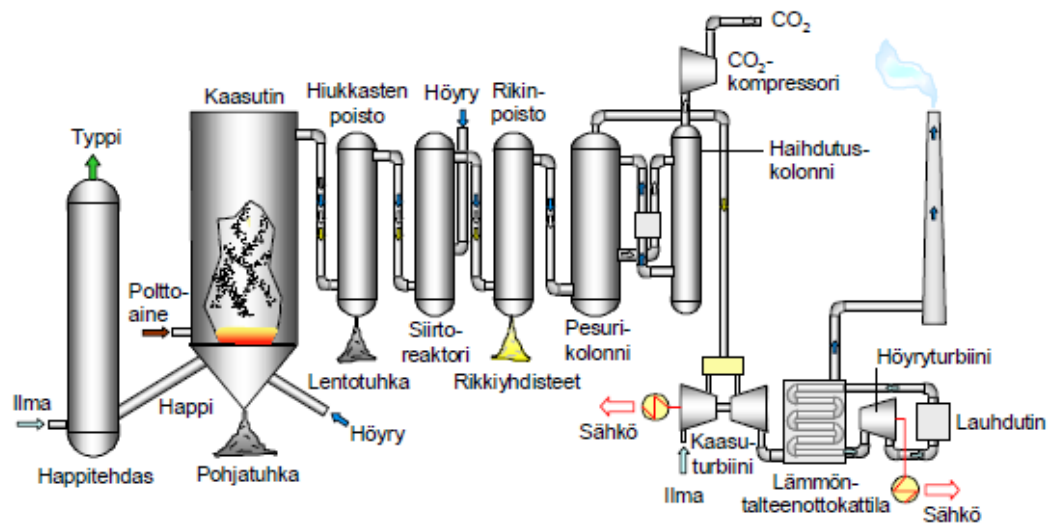
hinnasta ja talteenotto-prosessista riippuen. [4, s. 15-16.]



**KUVA 4.** Periaatekuva hiilidioksidin erotuksesta teollisuudessa sekä energiantuotannossa polton jälkeen, ennen polttoa ja happipoltossa [4, s. 15].

### 5.3.1 Hiilidioksidin talteenotto polttokaasusta ennen polttoa

Hiilidioksidia otetaan talteen polttoaineena käytettävistä kaasuista ennen polttoa (*pre-combustion capture*) lähinnä maakaasuvoimalaitoksissa sekä polttoaineiden kaasutuksen yhteydessä (kuva 5). Kaasuttamalla saadaan tuotettua kiinteistä ja nestemäisistä polttoaineista polttokaasuseosta, joka koostuu pääasiassa vedystä, hiilidioksidista ja hiilimonoksidista. Kaasusta erotetaan ympäristölle ja laitteistolle haitalliset osat kuten rikkiyhdisteet, vetysyanidi ja ammoniakki. Puhdistuksen jälkeen tuotekaasua voidaan käyttää esimerkiksi IGCC-voimalaitoksissa (*integrated gasification combined cycle*). [4, s. 17.]



**KUVA 5. Hiilidioksidin talteenotto polttokaasusta ennen polttoa kaasutus- eli IGCC-voimalaitoksessa [4, s. 17].**

Tuotekaasu käsitellään vesikaasun siirtoreaktion avulla, jolloin tuotekaasu reagoi höyryn tai happi-höyrysekoituksen kanssa ja muodostaa pääasiassa vedystä ja hiilidioksidista koostuvaa kaasua. Koska hiilidioksidin suhteellinen osapaine on korkea, hiilidioksidia voidaan erottaa kaasuvirrasta liuoksilla, jotka perustuvat joko fysikaaliseen absorptioon tai seosabsorptioon (sekä fysikaaliseen että kemialliseen absorptioon).

Fysikaalisessa absorptiossa hiilidioksidi sitoutuu liuottimeen korkeassa paineessa ja vapautuu paineen laskiessa. Fysikaalisessa absorptiossa muodostuva sidos on heikompi kuin kemiallisessa absorptiossa syntyvä sidos. [4, s. 18.]

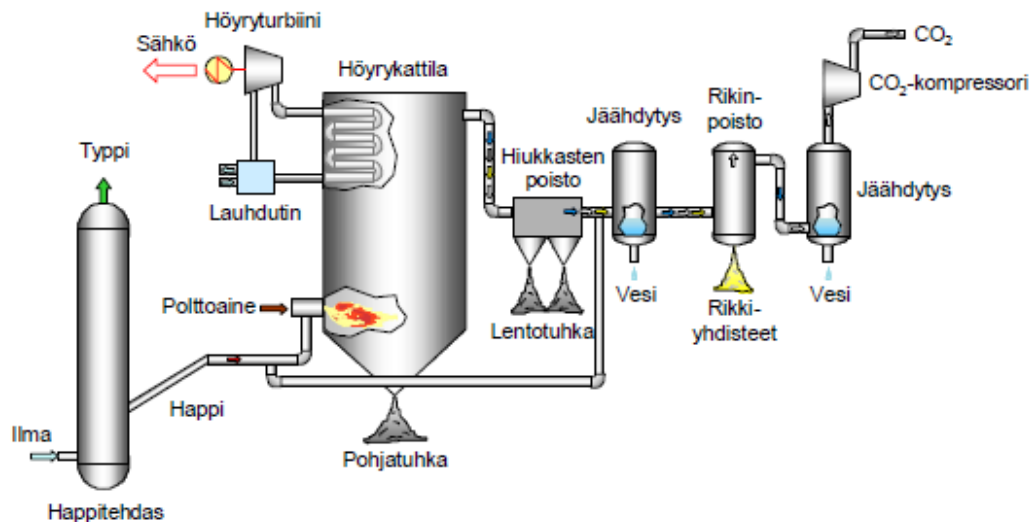
Kaasusta erotettu hiilidioksidi kuivataan ja kompressoidaan, minkä jälkeen se voidaan kuljettaa pois ja varastoida. Polttokaasu, joka koostuu pääasiassa vedystä, siirretään kaasuturbiinille ja poltetaan. [4, s. 18.]

Edellä kuvattu hiilidioksidin erottamisprosessi on monivaiheisempi ja kalliimpi kuin erotusprosessi savukaasuista, mutta itse erottaminen tulee silti halvemmaksi, kun hiilidioksidipitoisuus on suurehko (15.60 vol - %) ja kaasu paineinen. Ennen polttoa tapahtuvaa erotusta polttokaasusta käytetään vedyn teollisessa valmistuksessa muun muassa Neste Oilin Kilpilahden jalostamolla, jossa valmistetaan vetyä maakaasusta. Menetelmän kaupallistumisen esteinä ovat korkeat kustannukset, tekniset vaatimukset sekä alhainen käytettävyys. [4, s. 18.]

### 5.3.2 Hiilidioksidin talteenotto happipolton avulla

Happipolttomenetelmässä polttoainetta poltetaan lähes puhtaan hapen ja kierrätetyn savukaasun seoksessa, josta puuttuu normaalisti polttoilmassa oleva typpi. Savukaasun hiilidioksidipitoisuus on tässä tapauksessa suuri (80.95 vol- %), mikä helpottaa sen erottamista savukaasusta ja vie vähemmän energiaa. [4, s. 18.]

Happipolttovoimalassa on erillinen happitehdas, voimalaitos sekä hiilidioksidin käsittely-yksikkö. Hiilidioksidin käsittely-yksikössä poistetaan kompressointia ja jäähdytystä käyttäen epäpuhtaudet, happi ja vesihöyry (kuva 6). [4, s. 18-19.]



**KUVA 6. Hiilidioksidin talteenotto happipolttotekniikalla [4, s. 19].**

Happitehdas ja hiilidioksidin käsittely-yksikkö vievät osansa happipolttovoimalaitoksen tehonkulutuksesta, minkä vuoksi sähköntuotannon hyötysuhde on noin 7.12 prosenttiyksikköä alhaisempi kuin perinteisissä voimalaitoksissa. Hyötysuhdetta on pyritty parantamaan kehittämällä hapentuotantoprosesseja vähemmän energiaa kuluttaviksi muun muassa membraanien avulla. Nykyinen happipolttotekniikka aiheuttaa myös suuria investointikustannuksia (noin 30 %). Happipolttotekniikka on toistaiseksi demonstroituvaiheessa (muun muassa Saksan Schwarze Pumpessa), mutta sitä pidetään kilpailukykyisenä muihin hiilidioksidin talteenottomenetelmiin nähden. Tekniikka on sovellettavissa jo olemassa oleviin voimalaitoksiin. [4, s. 19–20.]

Happipolttoa käytetään myös erityisesti Suomessa kehitetyssä kiertoleijupolttotekniikassa. VTT:n tutkimaan ja kehittämään tekniikkaa on demonstroitu onnistuneesti kiertoleijuolosuhteissa (~100 kWth) VTT:n toimesta Jyväskylässä vuonna 2005. Kiertoleijukattilan tulipesässä aikaansaadaan tasainen lämpötilaprofiili kiintoainetta kierrättämällä, minkä ansiosta happipitoisuus voi olla tavallista korkeampi. Korkeammilla happipitoisuuksilla itse kiertoleijukattila voidaan mitoittaa suhteellisen pieneksi ja säästää siten materiaalikustannuksissa. [4, s. 19–20.]

### 5.3.3 Hiilidioksidin talteenotto hapen kantajien avulla

Hapen kantajiin perustuva poltto (CLC, *chemical looping combustion*) on happipolttoon verrattavissa oleva erotusmenetelmä, jossa kryogeeninen happitehdas korvataan hapenkantajapartikkeleita sisältävällä hapetusreaktorilla. Keskeisenä ideana on jakaa polttoaineen poltto kahteen erilliseen hapetus- ja pelkistysreaktioon erillisissä reaktoreissa hapenkuljetuspartikkeleiden avulla. Kun palaminen jaetaan kahteen kaasulukol-la toisistaan erotettuun reaktoriin, saadaan aikaan savukaasuvirta, joka sisältää lähes pelkästään hiilidioksidia ja vettä, eikä lainkaan typpeä. Hiilidioksidin erottaminen on tällöin helppoa. Hapetus- ja pelkistysreaktoreina voitaisiin käyttää esimerkiksi leijupetireaktoreita. Menetelmä tulee todennäköisesti edullisemmaksi kuin nykyisin käytössä olevat menetelmät. [4, s. 21.]

### 5.3.4 Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista

Hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista on olemassa useita menetelmiä, joista yleisimmin käytetään kemiallista erotusprosessia. Kemiallisista erotusmenetelmistä tavallis on niin kutsuttu amiini-meitysprosessi. Kemiallisten menetelmien rinnalla käytetään myös fysikaalisia erotusmenetelmiä, joista vanhimmat ovat olleet käytössä jo vuosikymmeniä. Näitä menetelmiä esitellään seuraavassa luvussa.

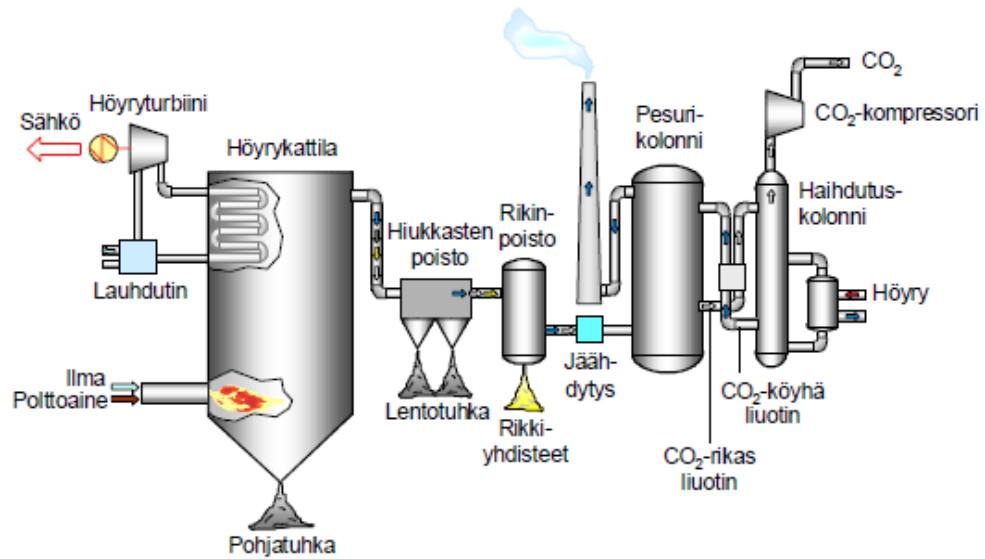
## 6 SAVUKAASUTALTEENOTTOMENETELMÄT

Savukaasuista talteenotettaessa (*post-combustion capture*) hiilidioksidi erotetaan

kivihiilen, maakaasun tai biomassan polton savukaasuista, joissa hiilidioksidin pitoisuus on noin 3.15 tilavuusprosenttia (vol- %). Nykyaikaisissa energiantuotantolaitoksissa poltto tapahtuu ilman kanssa lähes ilmakehän paineessa, jolloin syntyy suuria savukaasuvirtoja. Savukaasussa on suuria määriä inerttejä komponentteja, kuten typpeä. Hiilidioksidia savukaasuvirroissa on polttoaineesta riippuen 3-15 %. Polttoaineesta riippuu myös savukaasujen epäpuhtauspitoisuus. Ennen kemiallista hiilidioksidin erotusta savukaasuvirran puhdistaminen on tärkeää, koska etenkin  $\text{NO}_2$  ja  $\text{SO}_2$  reagoivat liuottimien kanssa ja muodostavat suoloja, minkä seurauksena korvaavan liuottimen syöttötarve prosessiin kasvaa. Lisäksi lentotuhka ja nokijäämät haittaavat absorptioaineiden toimintaa. Periaatteessa minkä tahansa polttoaineen savukaasuvirrasta voidaan erottaa hiilidioksidia, mutta tällöin talteenotto ja savukaasun puhdistusjärjestelmä joudutaan suunnittelemaan polttoaineen koostumuksen mukaan. [2, s. 6] [4, s. 16–17.]

### 6.1 Kemiallinen talteenottoprosessi (amiini-meitysprosessi)

Hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista käytetään yleensä kemiallisia liuottimia, kuten monoetanoliamiineja (MEA), joka absorboivat ja myöhemmin prosessissa vapauttavat hiilidioksidia tuottaen puhtaan hiilidioksidivirran, joka puristetaan korkeaan paineeseen ja varastoidaan. Ennen erotusta savukaasusta poistetaan hiukkaset ja happamat komponentit, kuten  $\text{NO}_x$  ja  $\text{SO}_x$ , jotka muuten hajottaisivat liuottimen. Liuotin absorboi hiilidioksidin savukaasusta pesurikolonissa, josta neste johdetaan haihdutuskoloniin. Haihdutuskolonissa liuottimen hiilidioksidi erotetaan kaasumaiseksi joko lämmittämällä tai painetta muuttamalla tai sekä että. Hiilidioksidi voidaan erottaa liuottimesta myös höyryn avulla, minkä jälkeen höyry lauhdutetaan vedeksi ja kierrätetään takaisin prosessiin. Lopuksi liuotin puhdistetaan eli regeneroidaan ja jäähdytetään noin 40 – 60 celsiusasteeseen, minkä jälkeen se johdetaan takaisin  $\text{CO}_2$ :n erotuspesuriin (kuva 7). [2, s. 6-7] [4, s. 16–17.]



**KUVA 7. Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista liuottimen avulla [4, s. 16].**

Tällaisella kemiallisella liuotuksella hiilidioksidia pystytään erottamaan savukaasuvirrasta 80 – 95 %, jonka on todettu olevan optimaalinen erotusasteväli kokonaiskustannusten kannalta. Erotusastetta nostettaessa tarvitaan suuremmat erotuslaitteet, mikä lisää energiahäviöitä ja kustannuksia. Lisäksi liuotusaine täytyy valita prosessin mukaan, jotta kustannukset pysyisivät kohtuullisina. Tunnetuin liuotin on monoetanoli-amiini (MEA), mutta muitakin vaihtoehtoja on tutkittu. [2, s. 6-7.]

Kemiallisessa liuotuksessa erotusprosessia ylläpidetään korvaamalla absorptiokykynsä menettänyt liuotin uudella. Korvaavaa liuotinta kuluu 0,2 – 1,6 kg/tCO<sub>2</sub>, mikä tarkoittaa käytännössä sitä, että uutta liuotinta täytyy syöttää prosessiin jatkuvasti. [2, s. 7.]

Monoetanoliamiinin (MEA) lisäksi liuottimena käytetään dietanoliamiinia (DEA) ja metyyli-dietanoliamiinia (MDEA) sekä amiinien sekoituksia. Amiinien sekoituksia käyttämällä voidaan hyödyntää eri amiinien edut ja säästää energiankulutuksessa. [18, s. 2614.]

Monoetanoliamiiniprosessi on hyvin valikoiva ja hiilidioksidi saadaan poistettua melkein kokonaan. Esimerkiksi kun biokaasua puhalletaan monoetanoliamiinivesiliuoksen lävitse, kaasun hiilidioksidipitoisuus saadaan laskemaan 40 %:sta 0,5-1,0 %:iin. [19, s. 29–30.]



Kemiallista erotusprosessia on jo vuosikymmenien ajan käytetty maakaasun valmistuksessa ja hiilidioksidin tuotannossa. Sähköntuotannossa syntyvät savukaasumäärät ovat merkittävästi suuremmat, minkä vuoksi nykyiset sovellukset eivät ole sellaisenaan käyttökelpoisia sähköntuotannossa. Vähintäänkin menetelmän kokoluokkaa joudutaan kasvattamaan, jotta sitä voitaisiin käyttää, mikä puolestaan aiheuttaa kustannuksia. [4, s. 17.]

## 6.2 Kehitteillä olevia kemiallisia liuottimia

Japanilaisessa pilottihankkeessa tutkitut KS -liuottimet, ovat tuottaneet hyviä tuloksia [2, s. 7]. KS -liuottimet ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli (AMP), sekä muun muassa aminoetterit, aminoalkoholit ja piperatsiinijohdannaiset ovat niin sanottuja steerisesti estettyjä amiineja (sterically hindered amines), joita on viime vuosina tutkittu paljon. Niissä kookkaaseen alkyyliryhmään on liittynyt amiiniryhmä, esimerkiksi  $(\text{NH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH})$ . Typpi reagoi nopeasti suoraan  $\text{CO}_2$ :n kanssa, jolloin  $\text{CO}_2$  siirtyy liuottimeen. Molekyylin avaruusrakenne vaikuttaa prosessissa absorptiokapasiteettiin ja desorptiolämpötilaan. [18, s. 2616.]

Steerisesti estetyillä amiineilla on merkittäviä etuja verrattuna muihin amiinipohjaisiin liuottimiin, mitä tulee muun muassa korroosionsietoon, hiilidioksidin absorptioon ja liuottimen regeneraatioon [18, s. 2616].

Amiinipohjaisten liuottimien lisäksi hiilidioksidin talteenottoon voidaan käyttää vesi-ammoniakkiliuosta (Aqua Ammonia Process, AAP). Se on osoittautunut monoetanoli-amiiniin verrattuna edullisemmaksi, tehokkaammaksi ja paremmin korroosiota kestäväksi hiilidioksidin erotusmenetelmäksi. Ammoniakkiliuosta voidaan sumuttaa savukaasuvirtaan, jolloin savukaasusta erottuvat paitsi hiilidioksidi, myös rikin ja typen oksidien jäämät. Reaktiotuotteena syntyvää ammoniumbikarbonaattia voidaan käyttää typpilannoitteena, esimerkiksi Kiinassa sitä on käytetty jo vuosikymmenten ajan. [18, s. 2616–2617.] Alla olevassa kaaviossa on esitetty erilaisia hiilidioksidin erotusmenetelmiä (kuva 8).

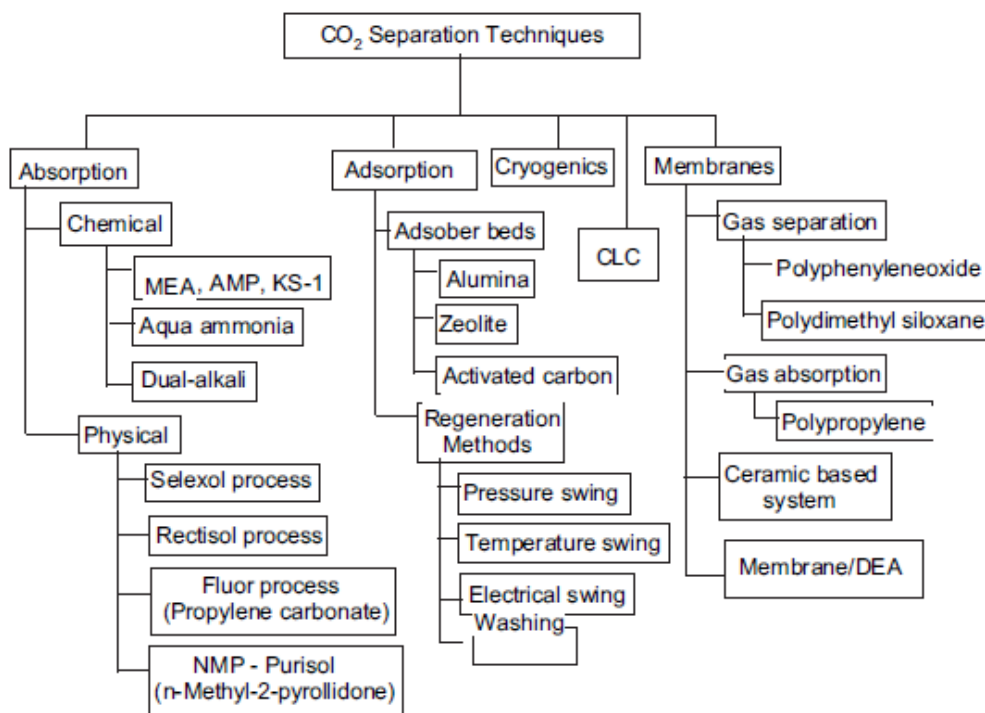


Fig. 3. Technology options for CO<sub>2</sub> separation.

## KUVA 8. Hiilidioksidin erotuskeinoja [18, s. 2614]

### 6.3 Fysikaalinen absorptio

Absorptiolla tarkoitetaan kaasumaisen komponentin siirtymistä nestefaasiin eli liukenemista [20]. Fysikaalisessa absorptiossa hiilidioksidi absorboituu liuottimeen Henryn lain mukaisesti, eli absorptioon vaikuttavat lämpötila ja paine. Fysikaalisessa absorptiossa ei tapahdu kemiallisia reaktioita, vaan liukeneminen tapahtuu orgaanisiin liuottimiin. [18, s. 2618.]

Hiilidioksidin erottaminen fysikaalista absorptiota käyttäen perustuu hiilidioksidin liukoisuuteen, joka taas riippuu syöttökaasun osapaineesta ja lämpötilasta. Korkea hiilidioksidikaasun osapaine yhdistettynä alhaiseen lämpötilaan lisäävät hiilidioksidin liukoisuutta liuottimeen. Liuotin tavallisesti regeneroidaan joko kumentamalla tai painetta alentamalla. Kemiallisiin reaktioihin perustuvaan erotukseen verrattuna fysikaalisessa absorptiossa tapahtuva sidos on löyhä, eikä regenerointi kuluta yhtä paljon energiaa. Fysikaalinen absorptio on kaupallisessa käytössä oleva menetelmä ja sitä käytetään happamien kaasujen, kuten hiilidioksidin erotukseen sekä maakaasusta että vedyn, ammoniakkin ja metanolin tuotannossa. [18, s. 2618.] Yleisimpien fysikaalisten liuottimien ominaisuuksia on esitetty taulukossa 1.

**TAULUKKO 1. Eräiden fysikaalisten liuottimien ominaisuuksia [21, s. 4]**

Solvent	DEPG	PC	NMP	MeOH
Process Name	Selexol or Coastal AGR	Fluor Solvent	Purisol	Rectisol
Viscosity at 25°C (cP)	5.8	3.0	1.65	0.6
Specific Gravity at 25°C (kg/m <sup>3</sup> )	1030	1195	1027	785
Molecular Weight	280	102	99	32
Vapor Pressure at 25°C (mmHg)	0.00073	0.085	0.40	125
Freezing Point (°C)	-28	-48	-24	-92
Boiling Point at 760 mm Hg (°C)	275	240	202	65
Thermal Conductivity (Btu/hr*ft*°F)	0.11	0.12	0.095	0.122
Maximum Operating Temperature (°C)	175	65	-	-
Specific Heat 25°C	0.49	0.339	0.40	0.566
CO <sub>2</sub> Solubility (ft <sup>3</sup> /U.S. gal) at 25°C	0.485	0.455	0.477	0.425

### 6.3.1 CO<sub>2</sub>:n absorptio veteen

Hiilidioksidin absorptio veteen korotetussa paineessa on aiemmin ollut tärkeä teollinen prosessi, jota on käytetty etenkin synteesikaasujen puhdistukseen ammoniakkin tuotannossa [22, s. 432]. CO<sub>2</sub>:n ja H<sub>2</sub>S:n liukoisuutta veteen on pidetty kuitenkin liian vähäisenä, jotta vettä voitaisiin käyttää fysikaalisena liuottimena kaupallisen tason prosessissa [22, s. 1188].

Kaasuvirrassa olevan hiilidioksidin osapaineen tulisi olla yli 50 psia, jotta veteen liukenesi riittävästi hiilidioksidia ja menetelmä olisi taloudellisesti kannattava. Esimerkiksi ammoniakkin tuotannossa absorptiopaineen täytyy olla yli 200 psig, sillä synteesikaasuvirrassa on tavallisesti 25 % hiilidioksidia. Hiilidioksidin erottaminen kaasuvirrasta vesipesun avulla aiheuttaa kaasuvirrassa olevien arvokkaiden osien, kuten vedyn huomattavaa menetystä. Lisäksi ongelmia tuottavat heikko CO<sub>2</sub>:n erotustehokkuus, pumpattavan aineksen suuri määrä ja sivutuotteena syntyvä epäpuhdas hiilidioksidi. Edellä mainituista syistä vesipesuprosessia käytetään nykyään harvoin hiilidioksidin erotukseen. [22, s. 426–427.]

Sittemmin menetelmän ovatkin korvanneet tehokkaammat kemiallisiin ja fysikaalisiin liuottimiin perustuvat menetelmät, joilla pystytään absorboimaan hiilidioksidia selvästi paremmin [22, s. 432].

Biokaasun puhdistuksessa käytetään kuitenkin vastavirtavesiabsorptiota, jolla erotetaan hiilidioksidi biokaasusta. Absorptiokolonniin johdetaan kolonnin alaosasta paineistettua kaasua samalla kun yläosasta johdetaan vesivirta kaasun virtausta vastaan. Kaasun painetta ja kaasun ja veden virtausnopeuksia muuntamalla voidaan vaikuttaa hiilidioksidin absorptio- tehokkuuteen. [20, s. 32.]

Vesi regeneroidaan desorptiokolonnissa, jossa desorptio saadaan aikaan joko alipaineen avulla tai pumppaamalla ilmaa kolonniin, jolloin hiilidioksidi poistuu vedestä. Regenerointi pienentää vedenkulutusta, mutta kuluttaa energiaa. [20, s. 32.]

Hiilidioksidin liuottaminen veteen vaatii riittävän kokoista puhdistuskolonnia ja nesteen kierrätys kuluttaa energiaa. Erilaisia liuoksia käyttämällä voidaan kuitenkin saada hyvä puhdistusteho aikaiseksi vähäisemmällä nesteen kierrätyksellä, pienemmällä puhdistuskolonnilla ja säästää samalla energiaa. Tällaisia liuoksia ovat muun muassa dimetyylieetteri ja polyetyleeniglykolit, kuten myrkyttömät ja korroosiota aiheuttamattomat Selexol ja Genosorb, joiden käyttöpaine on välillä 20–30 bar. [19, s. 29–30.]

### 6.3.2 Glykolit

Hiilidioksidi ja rikkivety absorboituvat hyvin glykoleihin, jopa paremmin kuin veteen [20, s. 32], mutta desorptio on hankalaa. Absorboivaa ainetta joudutaan keittämään epäpuhtauksien erottamiseksi ja aineen saamiseksi uusiokäyttöön. Keittäminen puolestaan kuluttaa paljon energiaa ja aiheuttaa siten kustannuksia. Hiilidioksidin ja rikkivedyn lisäksi glykolit erottavat kaasusta orgaanisia halogeeneja ja vettä. Käytökel- poisia glykoleita ovat etyleeniglykoli (1,2-etaanidioli), propyleeniglykoli (1,2-propaanidioli), dietyleeniglykoli (3-oxa-1,5-pentaanidioli) ja tetrametyleeniglykoli (1,4-butaanidioli). [19, s. 29–30.] Glykoli absorboi tehokkaasti korkeita hiilidioksidi- pitoisuuksia [18, s. 2618].

Glykolikarbonaatti olisi liuottimena kiinnostava, sillä sen selektiivisyys hiilidioksidin suhteen on korkea. Toisaalta sen erotuskapasiteetti on suhteellisen alhainen. [18, s. 2618.]

### 6.3.3 Selexol /DEPG

Fysikaalisista liuottimista glykolipohjaista Selexolia on käytetty jo vuosikymmeniä hiilidioksidin erotuksessa [18, s. 2618]. Selexol on sekoitus polyetyleeniglykolin dimetyylieettereistä ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$ , jossa  $n$  on välillä 2 ja 9. Polyetyleeniglykolin dimetyylieetterisekoitusta (dimethyl ethers of polyethylene glycol, DEPG) käyttäen voidaan fysikaalisesti absorboida  $\text{H}_2\text{S}$ , ja  $\text{CO}_2$  kaasuvirroista. DEPG:tä sisältäviä liuottimia valmistetaan ja myydään eri kauppanimillä, joita ovat Coastal Chemical Companyn valmistama Coastal AGR, Dow'n ja UOP:n Selexol sekä saksalaisen Clariant GmbH:n valmistama Genosorb. Genosorb on sekoitus polyetyleeniglykolin dialkyylieettereistä. [21, s. 2.] Genosorbin kaltaista liuotinta on valmistettu aiemmin myös nimellä Sepasolv-MPE [23, s. 137].

Selektiiviseen  $\text{H}_2\text{S}$  :n ja tehokkaaseen  $\text{CO}_2$ :n erotukseen tarvitaan kaksivaiheinen prosessi, jossa on kaksi absorptio- ja regenerointisäiliötä. Hiilidioksidin erotuksen onnistumiseksi kaasuvirrasta poistetaan ensimmäisessä säiliössä  $\text{H}_2\text{S}$  laihalla höyrykäsittelyllä liuottimella. Hiilidioksidi poistetaan toisessa absorptiokolonnissa. Toisen vaiheen liuotin voidaan regeneroida esimerkiksi ilmaa tai typpeä käyttäen, jos halutaan erottaa hiilidioksidi perusteellisesti. Mikäli riittää, että suurin osa kaasuvirran  $\text{CO}_2$ :sta saadaan erotettua, regenerointiin riittävät peräkkäiset paineenalennukset. Tarkempaan  $\text{CO}_2$ :n erotukseen voidaan käyttää myös tyhjiötä, kuumennusta tai inerttiä kaasua. [22, s. 1204.]

Absorptio tapahtuu alhaisessa lämpötilassa ( $0\text{--}5^\circ\text{C}$ ) ja desorptio hiilidioksidin osalta painetta laskemalla. Samalla liuottimella voidaan erottaa paitsi rikkiyhdisteitä myös vettä sekä aromaattisia yhdisteitä (BTEx). Syöttökaasusta on poistettava vesi ennen Selexol -prosessia. [18, s. 2618].

DEPG myös kuivattaa kaasua ja poistaa  $\text{HCN}$ :a. Muihin fysikaalisiin liuottimiin verrattuna DEPG:llä on suurempi viskositeetti ja sen höyrynpaine on alhainen. DEPG sopii käytettäväksi  $+170^\circ\text{C}$  ja  $-18^\circ\text{C}$  celsiusasteen välimaastossa. [21, s. 2.]

### 6.3.3 Rectisol

Ensimmäinen kaupalliseen käyttöön päätnyt orgaaniseen fysikaaliseen liuottimeen perustuva erotusprosessi on Rectisol, jossa liuottimena on kylmennetty metanoli. Menetelmä vaatii toimiakseen hyvin alhaista lämpötilaa ja on monimutkaisempi kuin muut fysikaaliseen liuottimeen perustuvat prosessit. [18, s. 2618.] [22, s. 1188.]

Kylmällä metanolilla voidaan esimerkiksi puhdistaa esimerkiksi biokaasusta pieniäkin hiilidioksidin ja rikkiyhdisteiden pitoisuuksia ( $0,1 - 1 \text{ mg/m}^3$ ) [19, s. 29–30].

Rectisolilla on käsitelty synteetikaasuja, kuten kaupunkikaasuja ja sillä voidaan erottaa suurimmat epäpuhtaudet. Menetelmää on käytetty laajalti maakaasuteollisuudessa. Metanolin korkean höyrynpaineen vuoksi prosessilämpötila on tavallisesti  $-30$  ja  $-100$  °F välillä. [18, s. 2618].

### 6.3.4 Fluor

Fysikaalisina liuottimina hiilidioksidin erottamiseen on käytetty myös propyleenikarbonaattia (FLUOR-prosessi) [18, s. 2619]. Fluor-liuotinprosessi otettiin kaupalliseen käyttöön jo 1950-luvun lopulla ja sitä on käytetty useissa sovelluksissa [22, s. 1198] [23, s. 137].

Prosessi oli käyttöönottovaiheessa ainutlaatuinen, sillä ainoat merkittävät energialle kuluttavat osat olivat liuotinta kierrättävät pumpit ja kierrätyskaasun kompressori. Ensin metaani erotettiin hiilidioksidista korkeassa paineessa, minkä jälkeen kaasu johdettiin erillisiin paineenalennussäiliöihin. Sitten Fluor-prosessin mekaanisia ratkaisuja ja virtausmalleja on hyödynnetty muissakin liuotinprosesseissa. [23, s. 137.]

Fluor-liuotin sopii ennen kaikkea kaasujen erotukseen prosesseissa, joissa hiilidioksidin osapaine on suuri (yli 60 psig) tai jossa hapan syöttökaasu koostuu pääasiassa hiilidioksidista. Propyleenikarbonaatti  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$  on polaarinen liuotin, jolla on voimakas taipumus yhtyä hiilidioksidin kanssa. [18, s. 2619.] Propyleenikarbonaattia voidaan käyttää enintään noin  $+65$  celsiusasteen lämpötilassa [22, s. 1188].

### 6.3.5 Purisol

Purisol-menetelmä perustuu N-metyyli-2-pyrrolidonin käyttöön liuottimena. Liuottimeen liuennut hiilidioksidi erotetaan liuottimesta alentamalla painetta useissa erillisissä säiliöissä. Koska hiilidioksidi absorboituu alhaisessa lämpötilassa, myöskään sen vapauttamiseen ei tarvita lämpöä. Paineenalennuksen jälkeen puhtaat hiilidioksidivirrat vapautetaan eri paineissa. [18, s. 2618.]

N-metyyli-2-pyrrolidoni ( $C_5H_9NO$ ) eli NMP on väritön neste, joka liukenee täydellisesti veteen ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin. Se on myös hygroσκοoppinen eli kosteutta imevä aine. NMP:tä käytetään liuottimena muun muassa maaleissa, maalinpoisto- ja puhdistusaineissa, kasvinsuojeluaineissa, värien ja musteiden liuottimena, kosmetiikan apuaineena sekä lääkeaineteollisuudessa ja paikallisesti annosteltavien lääkkeiden imeytymisen tehostamisessa. [24.]

Puolalainen tutkimusryhmä on tutkinut hiilidioksidin absorboitumista ja desorboitumista ylikyllästyneestä N-metyyli-2-pyrrolidoniliuoksesta. Hiilidioksidin desorptiovaihe aiheuttaa enemmän kustannuksia kuin absorptiovaihe. Silti sitä on tutkittu hyvin vähän osittain siksi, että se on käytännössä hankalaa. [25, s. 106–109.]

Tutkimusryhmän tarkoituksena oli kehittää luotettava metodi kaasun desorption tutkimiseksi, kun ylikyllästyneen liuoksen painetta alennetaan. Tekniikan toimivuutta testattiin hiilidioksidi-vesi-systeemillä. Kokeellisella menetelmällä pyrittiin määrittämään hiilidioksidin liukoisuuden tasapainotila sekä absorption ja desorption entalpia. [25, s. 106–109.]

Hiilidioksidin massasiirtymänopeudet N-metyyli-2-pyrrolidoniliuoksesta absorption ja desorption aikana mitattiin 293.15 K lämpötilassa sekoitusreaktorissa, jossa kaasu ja neste oli erotettu toisistaan tasaisella jakopinnalla. Desorptionopeus määritettiin mitattujen paineenmuutosten perusteella ja sitä verrattiin vastaavaan absorptonopeuteen.

Tutkimuksessa havaittiin, että siirtymävaihe kuplimisesta diffuusiiviseen desorptioon riippuu ylikyllästymisen asteesta, paineesta ja sekoitusnopeudesta. Hiilidioksidin desorptio lisääntyy kun painetta, kyllästymisastetta ja sekoitusnopeutta lisätään. Ilman

kuplittamista absorptio- ja desorptioprosessia voidaan pitää toisilleen käänteisinä, sen sijaan kuplittamisen havaittiin lisäävän hiilidioksidin desorptiota merkittävästi suhteessa absorptioon. Ylikyllästyneisyyden suhteellinen osuus pieneni, kun paine ja sekoitusnopeus lisääntyivät. Desorptiokinetiikka kuplittamisen yhteydessä vaatii kuitenkin lisää tutkimustyötä. [25, s. 109.]

### **6.3.6 Estasolvan**

$\text{CO}_2$ :n ja  $\text{H}_2\text{S}$ :n talteenottoon on käytetty myös Estasolvan – prosessia, joka perustui tri-n-butyylifosfaatin (TBP) käyttöön liuottimena. Hiilidioksidin liukoisuus oli kuitenkin huonompi kuin useisiin muihin fysikaalisiin liuottimiin, joten menetelmä jäi vähitellen pois käytöstä. [22, s.1224.]

### **6.3.7 Ioninesteet**

Viimeaikaisissa tutkimuksissa on havaittu, että hiilidioksidia voidaan absorboida fysikaalisesti tai kemiallisesti ioninesteisiin (ionic liquids, IL) [26, s. 142–159]. Ioninesteet ovat orgaanisia suoloja, joiden sulamispiste on yleensä lähellä huoneenlämpötilaa [27, s. 22]. Korkea viskositeetti haittaa kuitenkin useiden tutkittujen ioninesteiden teollista käyttöönottoa hiilidioksidin talteenottotarkoituksessa. Oli kyseessä sitten fysikaalinen tai kemiallinen hiilidioksidin sitominen, mikroskooppisessa mittakaavassa merkityksellisiä ovat muutokset ionineste- ja hiilidioksidimolekyylin välisissä sidoksulmissa tai sidosten pituuksissa. Ioninesteet ovat myös absorptio-ominaisuuksiltaan erilaisia. Tutkimustyö on vielä kesken, mutta näyttää siltä, että pienelläkin määrällä ioninestettä voi sitoa ja erottaa suuren määrän hiilidioksidia kaasuseoksesta. Lisäksi desorptiovaiheen energiankulutus on suhteellisen vähäistä. [26, s. 142–159.] Ioninesteet ovat stabiileja myös hyvin korkeissa lämpötiloissa, joten niitä käytettäessä savukaasun lämpötilaa ei tarvitse laskea ennen hiilidioksidin erotusta [28, s. 129].

## **6.4 Fysikaalisen ja kemiallisen liuotuksen yhdistelmä**

Lisäksi on olemassa sovelluksia, joissa käytetään sekä fysikaalista että kemiallista liuotusta. Yleisimmin liuottimena on käytetty Sulfinolia, joka on fysikaalisen liuottimen sulfolaanin ja amiinien, kuten di-isopropyylimiinin (DIPA) tai metyyli dietano-



limiinin (MDEA) sekoitus. Toinen yleinen fysikaalista ja kemiallista liuotusta yhdistävä menetelmä, Amisol, on metanolin ja sekundääristen amiinien sekoitus. [18, s. 2618.]

## 6.5 Fysikaalinen adsorptio

Adsorptiomenetelmässä hiilidioksidi kerrostuu kalvoksi kiinteälle pinnalle [2, s. 7]. Fysikaalisessa adsorptiossa ei tapahdu kemiallista reaktiota, vaan olosuhteita, kuten painetta ja lämpötilaa muuttamalla kaasukomponentit saadaan irti pinnasta. Esimerkiksi biokaasun puhdistuksessa hiilidioksidi adsorboidaan aktiivihiiileen tai hiilimolekyyliuseulaan. Tekniikkaa kutsutaan PSA (pressure swing adsorption) -tekniikaksi. Ennen PSA -tekniikan käyttöä poistetaan kosteus ja rikkivety, mikä pidentää aktiivihiiilen käyttöikää. [20, s. 32.]

Adsorptiomenetelmä on ollut käytössä vedyntuotannossa jo kauan, mutta tutkimus- ja kehitystyöstä huolimatta menetelmä ei edelleenkään ole kaupallisella tasolla hiilidioksidin savukaasueroituksessa [2, s. 7]. Savukaasuista hiilidioksidia voidaan fysikaalisesti adsorboida muun muassa zeoliittien avulla [27, s. 16].

## 6.6 Membraanit eli puoliläpäisevät kalvot

Kaasujen puhdistukseen voidaan käyttää myös membraaneja, jotka ovat polymeeristä tehtyjä hyvin tiiviitä kalvomaisia suodattimia. Ne läpäisevät selektiivisesti tietyn kokoisia kaasumolekyyliä ja ne voidaan suunnitella erottamaan tiettyjä kaasuja, kuten hiilidioksidia. [20, s. 32.] Membraanimenetelmällä poistetaan hiilidioksidia maakaasusta korkeassa paineessa ja korkeassa hiilidioksidikonsentraatiossa [2, s. 7].

Membraaneja voidaan kytkeä useita rinnakkain erotuksen tehostamiseksi [20, s. 32].

Savukaasuissa hiilidioksidin osapaine on kuitenkin pieni, mikä heikentää kalvojen erotuskykyä ja aiheuttaa siten energiahäviöitä ja heikentää laitosten hyötysuhdetta verrattaessa menetelmää kemialliseen talteenottoon. Hiilidioksidin talteenottoaste on myös heikko sekä menetelmän soveltaminen suurempaan kokoluokkaan toistaiseksi vaikeaa. Materiaalien kehittymisen sekä kalvojen ja liuottimien yhdistelmien kautta menetelmä voi kehittyä kannattavaksi. [2, s. 7.]

Norjan Trondheimissa on kehitetty ja patentoitu muovista valmistettu membraani, joka erottaa tehokkaasti hiilidioksidin muista kaasuista [29]. Lisäksi membraanin ja absorboivan nesteen, kuten amiinien tai entsyymien yhdistelmää pidetään lupaavana keinona erottaa selektiivisesti hiilidioksidia savukaasuista [30, s. 35].

## **6.7 Kiinteät sorbentit**

Kiinteiden sorbenttien toimintaperiaate on samanlainen kuin kemiallisessa märkäpesussa. Kiinteiden sorbenttien energiahäviöt ovat kuitenkin tavallisesti pienemmät kuin märkäpesussa, koska erotus voidaan tehdä korkeissa lämpötiloissa. Hiilidioksidirikkaat kiinteät sorbentit on myös helppo erottaa savukaasuvirrasta ja kuljettaa erilliseen kattilaan hiilidioksidin erotusta varten. Erillistä erotuskattilaakaan ei välttämättä tarvita, jos prosessi suunnitellaan siten, että mikäli hiilidioksidin imeytys savukaasusta ja erotus sorbentista suoritetaan sykleissä samassa tilassa. [2, s. 7.]

Keskeisin haaste menetelmän kannattavuutta ajatellen on sopivan sorbentin löytäminen. Sopivan sorbentin pitäisi sitoa hyvin hiilidioksidia ja kestää hyvin imeytys- ja regeneroitumissyklejä. [2, s. 7.]

## **6.8 Kehitteillä olevia talteenottotekniikoita**

Hiilidioksidin talteenottoon kehitetään kaiken aikaa uusia tekniikoita, joilla talteenoton kustannuksia voitaisiin pienentää [2, s. 23]. Erityisen kiinnostuksen kohteena on ollut kehittää keinoja energia- ja kustannustehokkaaseen hiilidioksidin erottamiseen savukaasuista [4, s. 20].

Kehitteillä olevat tekniikat perustuvat kiintoainesorbentteihin, membraaneihin sekä erilaisiin nestemäisiin liuottimiin, muun muassa ammoniakkin ja karbonaattien vesiliuoksiin [4, s. 20]. Lisäksi kehitteillä on entsyymaattisiin membraaneihin (carbonic anhydrase, CA) [30, s. 35], metalliorgaanisiin materiaaleihin, biologisiin prosesseihin, proteiineihin ja leviin perustuvia hiilidioksidin erotustekniikoita. [4, s. 20; 31, 32, 33, 34]. Lisäksi Columbian yliopistossa on kehitetty synteettinen puu, joka absorboi hiilidioksidia tuhat kertaa nopeammin kuin tavallinen puu. [35.]

Kuvassa 9 on esitetty hiilidioksidin erotustekniikoiden nykytilaa.

Summary of current status of CO<sub>2</sub> separation techniques.

Separation techniques	Type	Status
Chemical absorption	MEA KS-1	Commercially available
Physical adsorption	PSA method PTSA method	Under research
Membranes	Polymeric Inorganic Zeolite Silica	Commercially available
Amine and membranes	Amine solvent + membrane	Under research
CLC	MeO (Me = Ni, Cu, Mn or Fe)	Commercially available
Cryogenic	Cryogenic	Commercially available

KUVA 9. Hiilidioksidin erotustekniikoita [18, s. 2614].

American Chemical Societyn (ACS) raportin mukaan aminosilikonit, joita käytetään yleisesti muun muassa hiustenhoitoaineissa, pystyvät absorboimaan jopa 90 % savukaasun hiilidioksidista. Nestemäisen aminosilikonin toimivuutta liuottimena tutkitaan parhaillaan. [36.]

Amerikkalainen J.A. Tossell kertoo tutkimuksessaan sattumalta löytyneestä kulhonmuotoisesta molekyylistä, joka absorboi hiilidioksidia savukaasuseoksesta. Tossellin mukaan on mahdollista ottaa talteen hiilidioksidia geneettisesti muunneltujen mikrobien avulla. [37.]

Myös eräiden PFC-yhdisteiden toimivuutta fysikaalisina liuottimina hiilidioksidikaasun selektiiviseen talteenottoon synteetisikaasuista on tutkittu eri paineissa ja lämpötiloissa sekä eri sekoitusnopeuksilla. Tutkittujen PFC-yhdisteiden todettiin pystyvän selektiivisesti absorboimaan hiilidioksidia 500 K lämpötilaan saakka ja jopa 30 bar paineessa. Liuotin tulisi kuitenkin pystyä ottamaan kokonaisuudessaan talteen, jotta tutkitut talteenottomenetelmät olisivat taloudellisesti toteuttamiskelpoisia. [38.]

Edinburghissa Skotlannissa kehitetään uuden sukupolven hiilidioksidin talteenottoteknologiaa, joka perustuu uudenlaisiin nanohuokoihin absorboiviin materiaaleihin ja membraaniprosesseihin. Koelaitteistoilla seulotaan ominaisuuksiltaan erilaisia huokoisia materiaaleja, joista lupaavimpien soveltuvuutta käytännön prosessiin testataan nopealla paineen kierrätyksellä. Tutkimusta Institute for Materials and Processes:ssa johtaa professori Stefano Brandani. [39, s.14.]

Kaliforniassa sijaitseva Calerassa saatiin valmiiksi demonstraatioprojekti, jossa kaasua polttoaineenaan käyttävän voimalaitoksen päästöistä muodostettiin karbonaatteja eli synteettistä kalkkikiveä. Yhteen kalkkikivitonniin pystytään varastoimaan puoli tonnia hiilidioksidia. Kalkkikiveä voidaan käyttää edelleen rakennusmateriaalina. Samalla prosessilla voidaan poistaa vedestä mineraaleja ja muita ainesosia ja tuottaa puhdasta vettä. [39, s.15.]

Iso-Britanniassa University of Bath:ssa suunnitellaan hiilidioksidin erotus- ja hyötykäyttöteknologioiden yhdistelmää prosessin tehostamiseksi ja energiankulutuksen alentamiseksi. Aurinkoenergiaa hyödyntävä prosessissa yhdistetään useaa eri menetelmää, joista yhtenä osana käytetään luontaisesti hiilidioksidia sitovia mikroorganismeja. Ideana on päällystää tehtaiden savupiippujen sisäpinta kehitetyllä materiaalilla. [39, s.18.]

Powerspan Yhdysvaltain Ohiossa on kehittänyt  $\text{ECO}_2$ - hiilidioksidin talteenottomenetelmän savukaasuista. Hiilidioksidin talteenotossa käytetään patentoitua liuotinta, jolla saadaan talteen 90 % voimalaitoksen savukaasujen hiilidioksidista. Talteenoton jälkeen hiilidioksidi kuivataan, tiivistetään ja kuljetetaan putkea pitkin varastoitavaksi. Pilottiprojektista saatujen tietojen mukaan menetelmä on mahdollista ottaa käyttöön suuremmassa mittakaavassa. [39, s.24.]

## **7 YLEISTÄ TEORIAA HIILIDIOKSIDIN ABSORPTIOSTA**

Hiilidioksidi liukenee veteen toisaalta fysikaalisesti Henryn lain mukaan ja toisaalta reagoimalla kemiallisesti [7, s.118–119].

## 7.1 Kaasun absorptio

Absorptio on erotusmenetelmä, jossa kaasua absorboidaan sopivaan liuottimeen absorptiokolonissa. Riippuen käytettävästä liuottimesta yksi tai useampi kaasukomponentti absorboituu liuottimeen, jolloin se voidaan erottaa. Liuottimesta riippuen kaasu reagoi fysikaalisesti tai kemiallisesti liuottimen kanssa. Keskeisimmät tekijät absorptioprosessissa ovat kaasun liukoisuus liuottimeen sekä kaasun siirtymisnopeus kaasusta liuottimeen. [20.]

Absorboitavan kaasun absorptiomekanismi kaasuseoksesta liuottimeen on kolmivaiheinen. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu absorboitavan kaasun diffuusio inertin kaasun seasta liuottimen pintaan. Seuraavaksi kaasu absorboituu liuottimeen kaasun ja liuottimen rajapinnassa, minkä jälkeen absorboitunut kaasu diffusoituu liuottimen rajapinnasta itse liuottimeen. Kaasun siirtyminen rajapinnassa on hidasta johtuen konsentraatioiden tasapainosta liuos- ja kaasufaasin rajalla. Tasapaino aiheutuu liuottimen ja kaasun rajoittuneesta liikkeestä rajapinnan läheisyydessä, jolloin kaasumolekyylit siirtyvät diffusoitumalla. Etäämmällä rajapinnasta kaasun ja liuottimen liike tasoittaa konsentraatiogradientit. Kaasun hidas diffuusio liuottimeen rajapinnalla vaikuttaa absorptioon rajoittavasti, sillä mahdollisimman suuren kaasumäärän absorbointi vaatii suuren kosketuspinta-alan kaasun ja liuottimen välillä. [20.]

Herkästi liuottimeen absorboituvien kaasujen tapauksessa rajapinnan vastus rajoittaa absorptiota, sillä liuotin absorboi kaasua nopeammin kuin sitä diffusoituu kaasufaasista kaasun ja liuottimen rajapintaan. Huonosti absorboituvilla kaasuilla absorptiota rajoittaa pääasiassa liuottimen rajapinnan vastus, sillä rajapinnassa oleva liuos muuttuu nopeasti kylläiseksi ja kaasun diffusoituminen rajapinnalta nestefaasiin on hidasta. [20.]

## 7.2 Le Châtelier'n periaate ja Henryn laki

Kaasun absorptioon liittyvät läheisesti Le Châtelier'n periaate ja Henryn laki [40, s. 514–515] [16, 92–93].

Le Châtelier'n periaate selittää monia kaasun absorboitumiseen liittyviä asioita, kuten paineen ja lämpötilan vaikutukset. Sen mukaan mikä tahansa muutos tai voima, joka kohdistetaan tasapainossa olevaan systeemiin, vaikuttaa niin, että tasapaino muuttuu siihen suuntaan jossa muutoksen tai voiman vaikutus minimoituu. Esimerkiksi kaasujen absorboituminen veteen vapauttaa lämpöä. Jos systeemin lämpötilaa alennetaan, reagoi systeemi niin, että kaasua absorboituu enemmän. Tällöin vapautuu lämpöä ja muutos minimoituu. Myös paineen nostamisessa systeemi käyttäytyy samalla tavalla. Kaasuja absorboituu veteen enemmän, jolloin paine alenee ja paineen nostamisen vaikutus minimoituu. [20.]

Paineella on suuri vaikutus kaasujen liukoisuuteen. Kaikkien kaasujen liukoisuus nesteeseen tietyssä lämpötilassa lisääntyy, kun kaasun osapaine liuoksen yläpuolella kasvaa. Esimerkiksi hiilihapotetun virvoitusjuoman valmistuksessa hiilidioksidi liuotetaan juomaan paineen avulla. Kun paine yhtäkkiä laskee esimerkiksi pulloa avatessa, hiilidioksidin liukoisuus vähenee ja ylimääräinen hiilidioksidi kuplii nesteestä pois. [40, s. 514–516.]

Paineen vaikutusta kaasun liukoisuuteen käsittelee Henryn laki. *Liuenneen kaasun määrä on suoraan verrannollinen kaasun osapaineeseen liuoksen ulkopuolella.*

$$c_A = k \cdot p_A \quad \text{missä}$$

$c_A$  = kaasun konsentraatio liuoksessa ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$p_A$  = kaasun osapaine liuoksen yläpuolella (kPa)

$k$  = lämpötilasta riippuva, kullekin kaasu-nesteparille ominainen vakio (ns. Henryn vakio) ( $\text{mol dm}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ ) [41, s.145]

Hiilidioksidi liukenee ilmasta veteen Henryn lain mukaisesti ja muodostaa hiilihapoa, joka veden kanssa reagoidessaan dissosioituu bikarbonaatiksi ja karbonaatiksi [7, s. 118].

Esimerkiksi ilman hiilidioksidipitoisuuden kaksinkertaistuessa myös veteen liuenneen hiilidioksidin osapaine kasvaa Henryn lain mukaan lähes kaksinkertaiseksi. Hiilidioksidin osapaineen kasvaessa kasvaa myös liuenneen hiilihapon pitoisuus, jolloin veden pH laskee. [7, s. 119].

Henryn lain vakio  $K_H$  riippuu lämpötilasta siten, että kylmään veteen liukenee enemmän kaasua kuin lämpimään veteen. Esimerkiksi pohjoisilla ja eteläisillä napa-alueilla merivesiin liukenee enemmän hiilidioksidia kuin muualla. [7, s. 121].

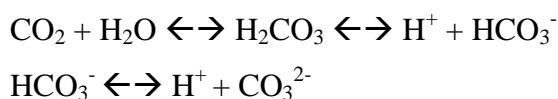
Henryn laki on sovellettavissa laimeille liuoksille, joissa kaasun absorptiomäärät nesteeseen ovat pieniä, alle 0,01–0,1 mol/l. Tapauksissa, joissa kaasu reagoi kemiallisesti nesteen kanssa absorptio kasvaa, eikä Henryn laki ole enää voimassa. Hiilidioksidi reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu divetykarbonaattia, eli hiilihappoa ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ). Hiilidioksidin absorptio seuraa kuitenkin Henryn lakia matalassa paineessa (alle 10 bar), koska absorptio ei nouse liian suureksi. Suuremmissa paineissa absorptio ei nouse Henryn lain mukaisesti. [20.]

Lämpötilan noustessa kaasujen absorptiomäärä veteen alenee, eli Henryn lain vakion arvo on riippuvainen lämpötilasta. Koska kaasujen absorptio ei pienene lineaarisesti nesteen lämpötilan noustessa, Henryn lain vakiot kaasuille on määritettävä kokeellisesti erikseen halutuissa lämpötiloissa. Useimmille kaasuille on määritetty taulukoidut Henryn lain arvot, joiden avulla on mahdollista laskea absorptio millilitroina tai grammoina litraa kohden. [20.]

### 7.3 Hiilidioksidin kemialliset reaktiot vedessä

Vedessä hiilidioksidi voi esiintyä neljässä epäorgaanisessa muodossa: liuenneena hiilidioksidina  $\text{CO}_2$  (aq), dissosioitumattomana hiilihappona  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , bikarbonaattina  $\text{HCO}_3^-$  ja karbonaattina  $\text{CO}_3^{2-}$ . Liunneen hiilidioksidin ja dissosioitumattoman hiilihapon osuus on kuitenkin vain noin 1 % liunneen epäorgaanisen hiilen kokonaismäärästä [7, s. 118.]

Hiilidioksidin liuetessa veteen muodostuu hiilihappoa. Hiilihappo reagoi veden kanssa edelleen, minkä seurauksena syntyy vetykarbonaatti- ja karbonaatti-ioneja. Hiilidioksidin vesiliuos on siis heikko happo:



Hiilen keskeisimpiä yhdisteitä ovat karbonaatit, jotka hapon kanssa reagoidessaan vapauttavat hiilidioksidia. Myös kuumentamisen yhteydessä karbonaatit ja vetykarbonaatit hajoavat hiilidioksidiksi, mihin perustuu myös muun muassa leivosten nostattaminen ruokasoodalla. [16, s. 231.]

## **8 KOKEELLINEN OSUUS**

### **8.1 Työn tavoite**

Tämän opinnäytetyön kokeellisessa osassa liuotetaan kaasumaista hiilidioksidia veteen muunnellen systeemin painetta, sekoitusnopeutta, kaasun lämpötilaa ja syöttökaasun hiilidioksidipitoisuutta. Hypoteesina on, että edellä mainittuja parametrejä muunnellen voidaan hiilidioksidin liukoisuudessa päästä hetkellisesti ylikyllästymistilaan. Toisin sanoen hiilidioksidia saadaan liukenemaan veteen enemmän kuin Henryn lain mukaiset laskennalliset arviot osoittavat. Mikäli hiilidioksidia todella saadaan olosuhteita muuttamalla liukenemaan veteen luultua enemmän, saattaa se mahdollistaa kemiallisen menetelmän korvaavan ympäristöystävällisen ja kemikaalittoman vaihtoehdon kemiallisille talteenottomenetelmille. Talteenotto tapahtuisi tällöin paikan päällä osana prosessia ja olisi kemiallista menetelmää pienempi ja yksinkertaisempi toteuttaa.

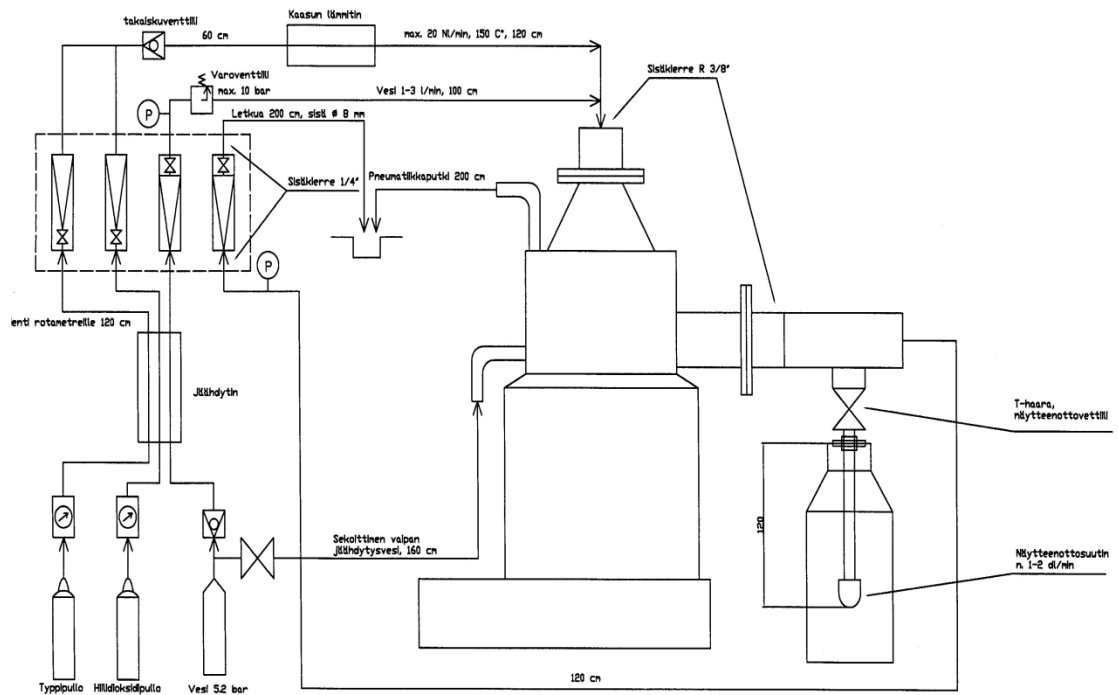
### **8.2 Menetelmät ja laitteisto**

Mittaukset suoritetaan tarkoitusta varten suunnitellulla koelaitteistolla (kuva 10). Koelaitteiston muodostavat pumppu ja 18 metrin pituinen kupariputkisto, jonka lävitse pumpataan vettä suoraan vesiverkostosta. Veden sekaan syötetään erillisistä säiliöistä typpikaasua ja hiilidioksidia, jotka sekoitetaan keskenään systeemiin kytketyllä IKA magic LAB -sekoittimella. Sekoituksen tarkoituksena on aiheuttaa kuplanmuodostusta ja siten lisätä absorptiopinta-alaa kaasun ja nesteen välillä. Suuri määrä pieniä kuplia tietyistä määrästä kaasua tuottaa yhteensä suuremman kokonaispinta-alan kuin esimerkiksi yksi iso kupla samasta määrästä kaasua.

Putkistossa kulkevan vesi-kaasuseoksen virtausnopeutta ja typen sekä hiilidioksidin pitoisuuksia säädellään rotametreillä ja paineventtiileillä. Laitteistossa on jäähdytys- ja



poistovesiputket, joiden avulla voidaan vaikuttaa systeemin paineeseen ja lämpötilaan. Laitteistoon on lisäksi kytketty lämpötila-anturit, joilla mitataan veden lämpötilaa putkiston ulkopinnalta ennen sekoitusta ja sen jälkeen. Anturit on eristetty ulkoilmasta alumiinifoliolla ja ilmastointiteipillä.



**KUVA 10. Prosessikaavio [42].**

Simulaattorin ja alustavien käytännön kokeiden perusteella on valittu tässä työssä kehitettävät paineet, kaasupitoisuudet ja sekoitusnopeudet sekä lämpötilat ja virtausnopeudet.

Hiilidioksidin liukenemista mitataan kahdella hiilidioksidianalysaattorilla, jotka on kytketty laitteistoon siten, että toinen mittareista mittaa putkistossa virtaavan nesteen hiilidioksidipitoisuutta ennen sekoitusta ja toinen sen jälkeen. Hiilidioksidipitoisuuden lisäksi mittarista saadaan veden lämpötilalukemat.

### 8.3 Mittarit ja kalibroinnit

Ennen mittauksia suoritettiin sekä rotametrien että hiilidioksidimittarien kalibrointi. Rotametrien kalibrointi tehtiin erikseen typelle ja hiilidioksidille. Kalibrointi oli erityi-

sen tärkeää siksi, että käytössä olleet rotametrit on suunniteltu ilman, eivät typen ja hiilidioksidin mittaukseen, mikä voi aiheuttaa tulosten epätarkkuutta. Käytössä olleet Kytölä Instrumentsin rotametrit osoittavat virtauksen normitilavuusvirtana [Nl/min], joka on (määritelty 0 °C, 1.013 bar) kalibrointiolosuhteissa 20 °C, 1.013 bar [43].

Kalibroinnissa laskettiin koeputkistoon ensin tyypeä valitulla paineella ja virtausnopeudella. Tämän jälkeen kahden litran mittalasia ja ajastinta käyttäen mitattiin, missä ajassa poistovesiputkesta tuleva neste täyttää mittalasin. Mittaukset toistettiin kullekin paineelle (3, 6 ja 9 bar) ja virtausnopeudelle (1, 3 ja 6 Nl/min) kolme kertaa mittausvirheiden minimoimiseksi. Samat mittaukset tehtiin myös hiilidioksidille. Saatuja tuloksia verrattiin laskennallisiin arvioihin, joiden avulla pystyttiin laskemaan korjauskertoimet eri virtauksille, eli saamaan selville todelliset virtaukset niin tarkasti kuin käytössä olleella laitteistolla oli mahdollista.

Kaasujen virtaukset korjattiin kaavalla

$$V = V_0 \sqrt{\frac{r_1 \times T_1 \times p_2}{r_2 \times T_2 \times p_1}}$$

jossa

$V$  = todellinen virtaus [Nl/min]

$V_0$  = virtausmittarin näyttämä [Nl/min]

$r_1$  = ilman suhteellinen tiheys [1]

$r_2$  = mitattavan kaasun suhteellinen tiheys, ilma = 1

$p_1$  = normaali ilmakehän paine [1.013 bar abs.]

$p_2$  = mitattavan kaasun paine [bar abs.]

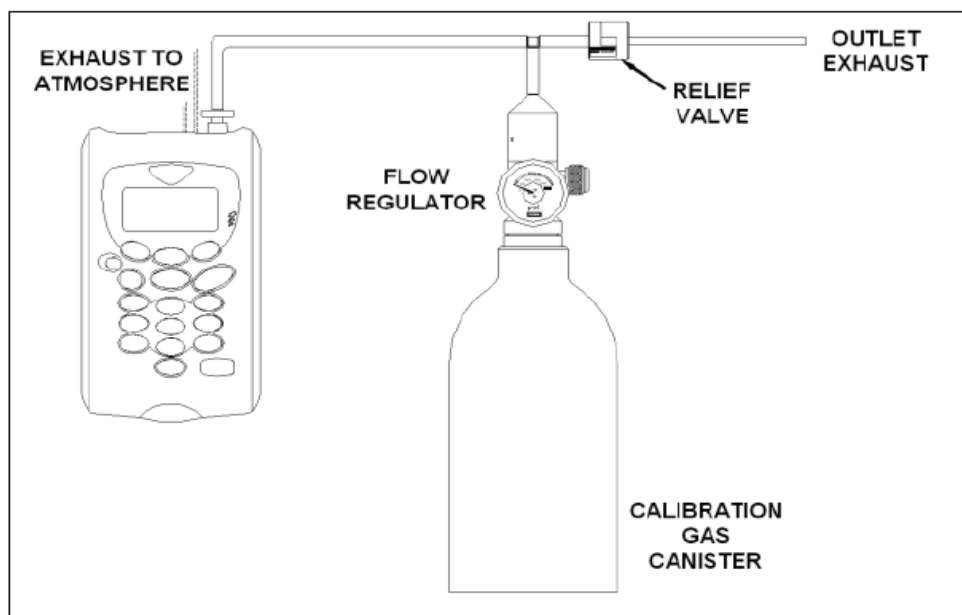
$T_1$  = kalibrointilämpötila Kelvineinä = 293°K (=20°C)

$T_2$  = mitattavan kaasun lämpötila Kelvineinä [°K]

[43.]

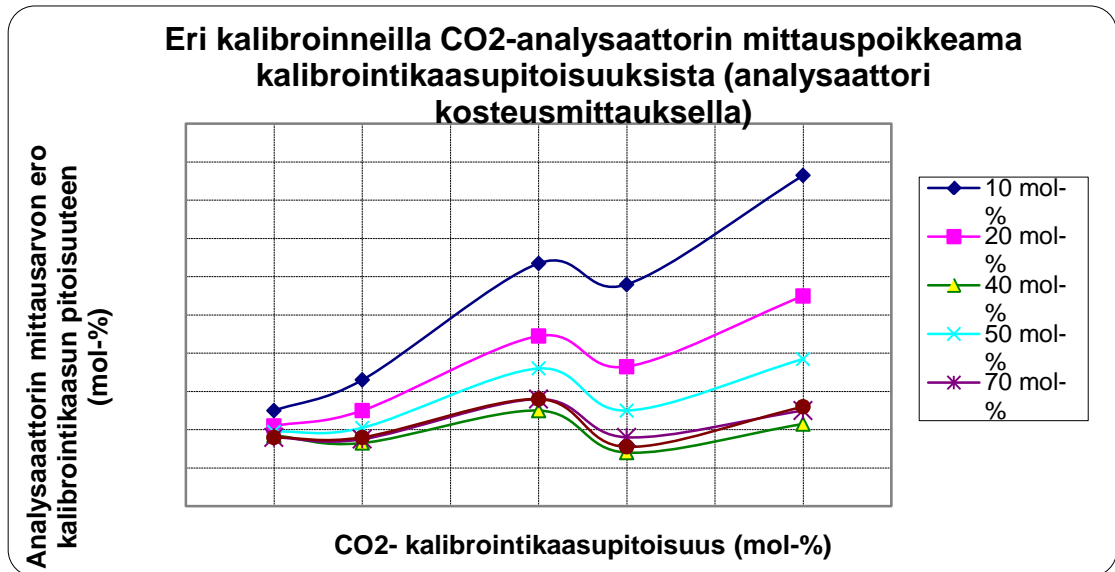
Koska virtaukset ja paineet säädettiin manuaalisesti ja rotametrien mitta-asteikko oli suhteellisen epätarkka, myös säädöissä ja siten tuloksissa voi olla vastaavaa epätarkkuutta. Lisäksi rotametrien sisällä olevat uimurit tekivät pientä edestakaista liikettä mittausten aikana, jolloin täysin eksaktia virtausta oli käytännössä hankala määrittää.

Hiilidioksidianalysaattorien kalibrointi suoritettiin HNU Nordionin kalibrointikaasujen avulla. Kalibrointikaasut sisältävät paineistettua hiilidioksidia, joka johdetaan analysaattoriin paineensäätimen ja muoviputken kautta (kuva 11).



**KUVA 11. Hiilidioksidimittarin kalibrointi [44].**

Käytettävien kalibrointikaasujen pitoisuudet olivat 10, 20, 40, 50 ja 70 mooliprosenttia (mol- %). Analysaattorit kalibroitiin ensin yhdellä kalibrointikaasulla, minkä jälkeen kustakin kalibrointikaasupullosta mitattiin hiilidioksidipitoisuus. Sama toistettiin jokaiselle kalibrointikaasulle, jolloin voitiin arvioida mittaustulosten paikkansapitävyyttä eri kalibroinneilla. Kuten tuloksista nähdään, mittauseroja esiintyy aina jonkin verran, kun kalibrointikaasun ja mitattavan kaasun mooliprosenttipitoisuus eroavat toisistaan (kuva 12).



**KUVA 12. Eri kalibroinneilla CO<sub>2</sub>-analyssaattorin mittauspöikkeama kalibrointikaasupitoisuuksista [42].**

Tuloksia hyödynnettiin varsinaisissa kokeissa, joissa pyrittiin valitsemaan kalibrointipitoisuus siten, että koetulokset olisivat mahdollisimman luotettavia.

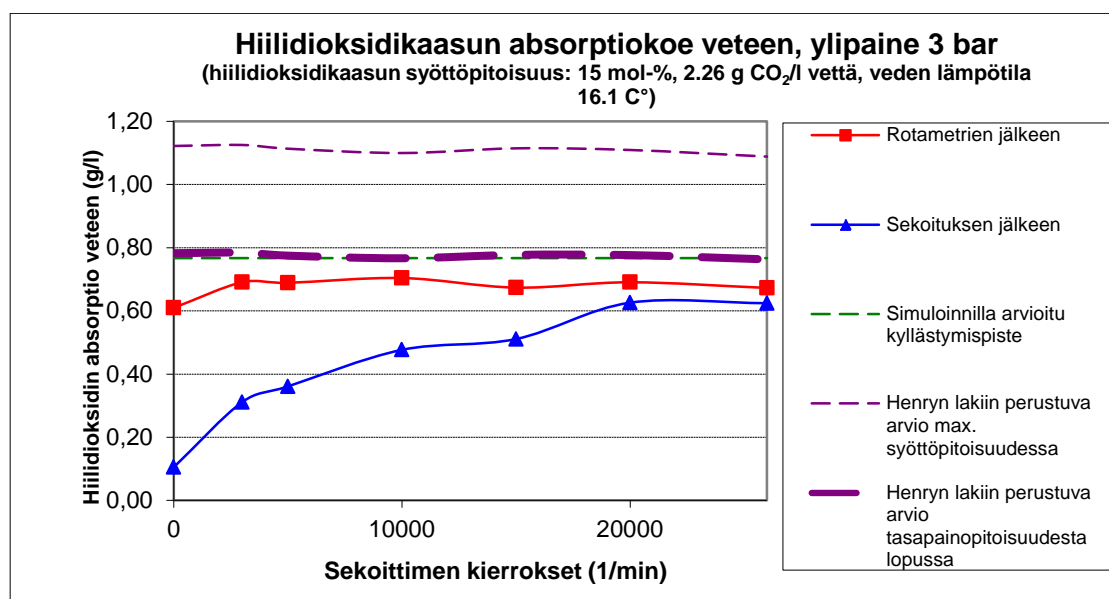
Hiilidioksidianalyssaattorin toiminta perustuu laitteen sisällä olevaan infrapunadetektoriin, joka tunnistaa typpi-hiilidioksidi-vesiliuoksessa olevat hiilidioksidimolekyylit niiden absorboiman infrapunasäteilyn perusteella (kuva 13). Hiilidioksidimolekyylit absorboivat tiettyä, hiilidioksidille ominaista infrapunasäteilyn aallonpituutta, minkä ansiosta muiden kaasujen läsnäolo mittaustilanteessa ei vaikuta analyysituloksiin. [44.]



**KUVA 13. Geotech G100 -hiilidioksidimittari [45].**

## 8.4 Mittaukset ja tulosten tarkastelu

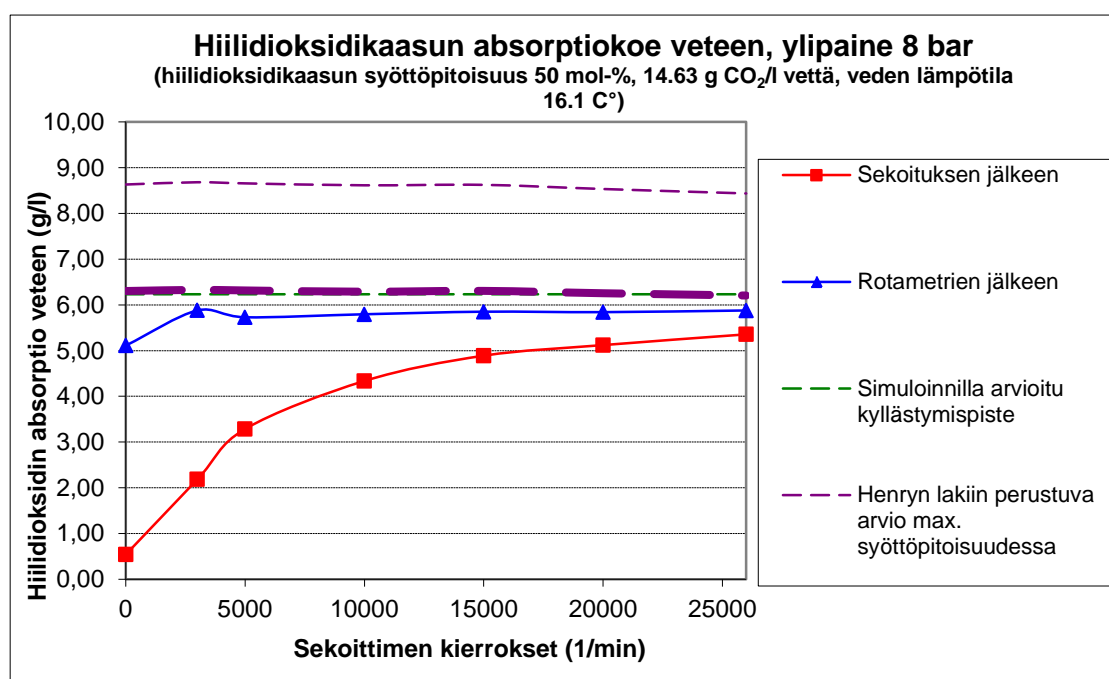
Mittaukset suoritettiin kolmessa eri paineessa, jotka olivat 3, 6 ja 8 bar. Alkuperäisen suunnitelman mukaisesti tarkoituksena oli käyttää 9 bar painetta kahdeksan sijaan, mutta IKA magic Lab -sekoitin lakkasi toimimasta yli 8 bar paineessa, joten suunnitelmaa jouduttiin muuttamaan. Paineen lisäksi mittauksissa vaihdeltiin suunnitelman mukaisesti sekoittimen kierrosnopeutta (0-26000 kierrosta minuutissa), syöttökaasun hiilidioksidipitoisuutta sekä veden ja kaasun lämpötilaa. Varsinaiset mittaukset olivat säätöjen asetuksen jälkeen melko yksinkertaiset tehdä. Mittaukset aloitettiin alhaisimmasta paineesta (3 bar), minkä jälkeen kaasujen ja rotametrien virtaukset ja sekoittimen kierrosnopeus säädettiin kohdilleen. Säätöjen asettamisen jälkeen odotettiin lukemien tasaantumista ja kirjattiin ylös hiilidioksidianalysaattorin osoittamat lukemat. Mittaukset tehtiin samassa paineessa ensin kaikilla suunnitelluilla kierrosnopeuksilla pienimmästä suurimpaan. Tämän jälkeen nostettiin painetta, tarkistettiin säädöt ja toistettiin mittaukset myös suuremmilla paineilla. Lopuksi kokeiltiin vesi-kaasuseoksen lämpötilan vaikutusta tuloksiin jäähdyttämällä kupariputkistoa sisältöineen jäämurskalla. Lisäksi kokeita tehtiin kuumentamalla syöttökaasu 80- ja 150-asteiseksi. Myös kahden sekoittimen kytkemistä sarjaan kokeiltiin. Saatujen mittaustulosten perusteella tehtiin tarvittavat laskelmat. Laskelmien pohjalta puolestaan piirrettiin kuvaajia (kuva 14). Lisää kuvaajia on esitetty liitteissä (liite 1).



**KUVA 14. Hiilidioksidin absorptio veteen 3 bar ylipaineessa [42].**

Tuloksissa voidaan nähdä tiettyjä yhdenmukaisuuksia, joista osa oli odotettavissa. Painetta nostettaessa myös hiilidioksidin absorptio veteen lisääntyy kaikissa tehdyissä mittauksissa mittauspisteestä riippumatta.

Korkealla hiilidioksidikaasun syöttöpitoisuudella on vastaavanlainen vaikutus: mitä suurempi on syöttöpitoisuus, sitä suurempi on myös absorptio. Tämä vaikutus on havaittavissa kaikissa paineissa. Suurin absorptio saavutetaan yhdistämällä korkea syöttöpitoisuus suurehkoon paineeseen, jolloin esimerkiksi 50 mol- % syöttöpitoisuudessa ja 8 barin ylipaineessa hiilidioksidia absorboituu noin 5 g/l (kuva 15).



**KUVA 15. Hiilidioksidikaasun absorptiokoe veteen, ylipaine 8 bar [42].**

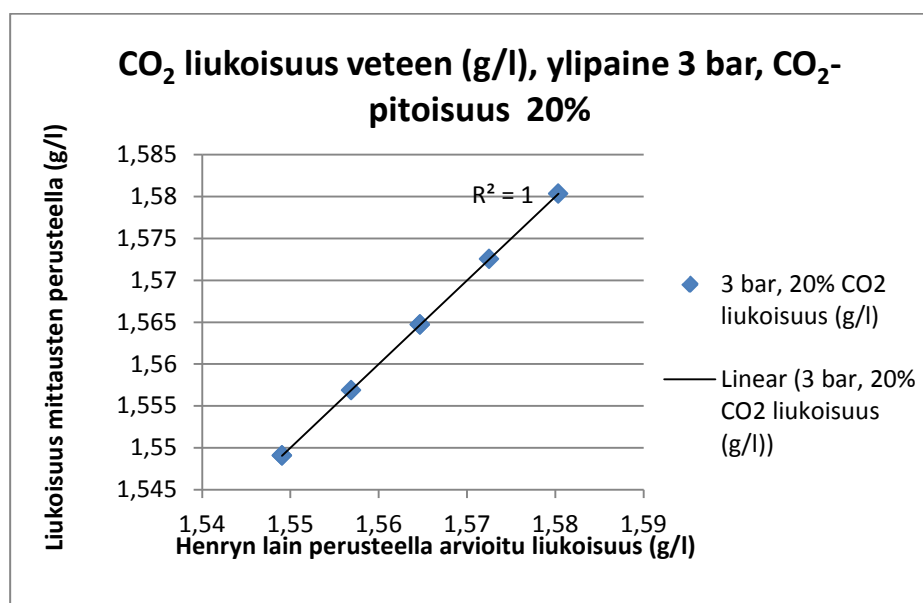
Sekoittimen kierrosten ollessa nolla hiilidioksidin absorboituminen on hyvin vähäistä sekoituksen jälkeisessä mittauspisteessä. Toisaalta voimakaskaan sekoitus ei nosta absorptiotasoa sen korkeammalle kuin mille rotametrin jälkeinen taso asettuu, ainakaan tutkitulla aikavälillä. Vähäinen sekoittaminen, jota tapahtuu jo vesi-kaasuseoksen kulkiessa rotametrin lävitse tuottaa siis paremmat absorptiotulokset tutkitulla aikavälillä kuin voimakas sekoittaminen.

Sekoittamisnopeus vaikuttaa hieman absorptioon, mutta sekoittimien lukumäärällä ei näytä olevan absorptiota lisäävää vaikutusta näiden tulosten perusteella.

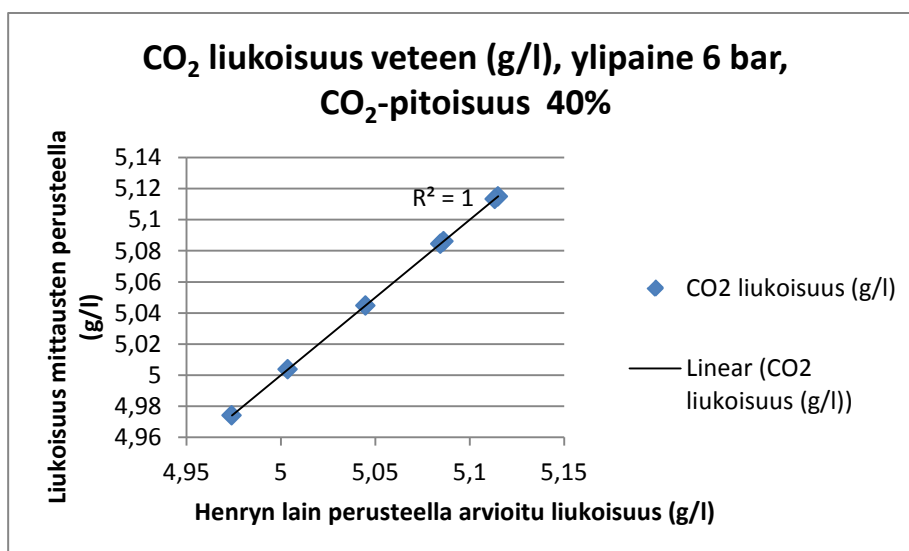
Hiilidioksidin absorboituminen veteen tapahtunee kuitenkin pienellä viiveellä. Pidemmällä aikavälillä tutkittaessa voitaisiin nähdä, miten pitkälle absorboituminen jatkuu ja millainen merkitys viiveellä on.

Jäähdytyskokeissa havaittiin, että kylmään veteen absorboituu enemmän hiilidioksidia kuin lämpimään veteen. Sen sijaan syöttökaasun lämpötilalla ei ollut merkitystä hiilidioksidin absorptioon.

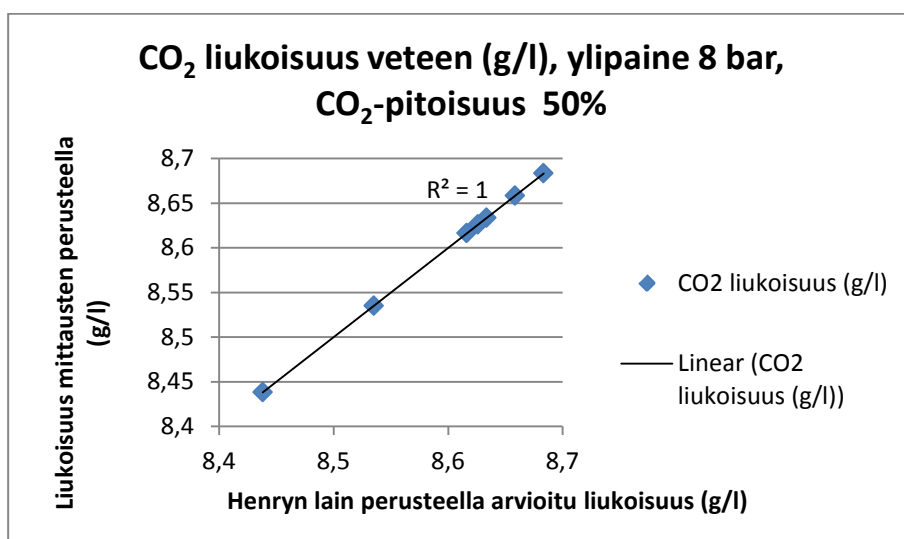
Arvioidut liukoisuudet korreloivat (Excelin korrelaatiokomennolla laskettuna) vahvasti mittausten perusteella saatujen tulosten kanssa, joten mittaustulokset eri paineissa ja pitoisuuksissa seuraavat varsin selvästi Henryn lakia (kuvat 16, 17 ja 18). Tavoiteltuun ylikyllästymistilaan ei siis päästy.



**KUVA 16. Hiilidioksidin arvioidun ja mitatun liukoisuuden suhde 3 bar ylipaineessa CO<sub>2</sub>-pitoisuuden ollessa 20 %.**



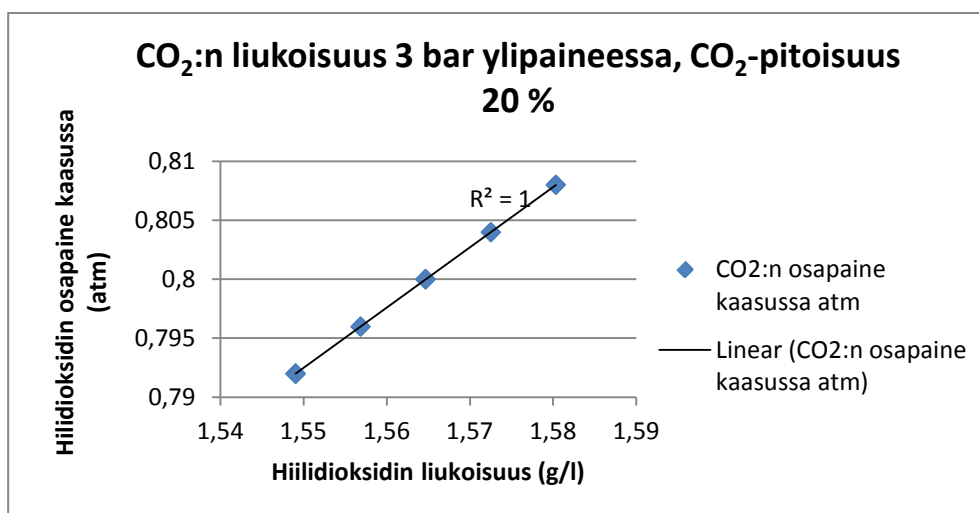
**KUVA 17. Hiilidioksidin arvioidun ja mitatun liukoisuuden suhde 6 bar ylipaineessa CO<sub>2</sub>-pitoisuuden ollessa 40 %**



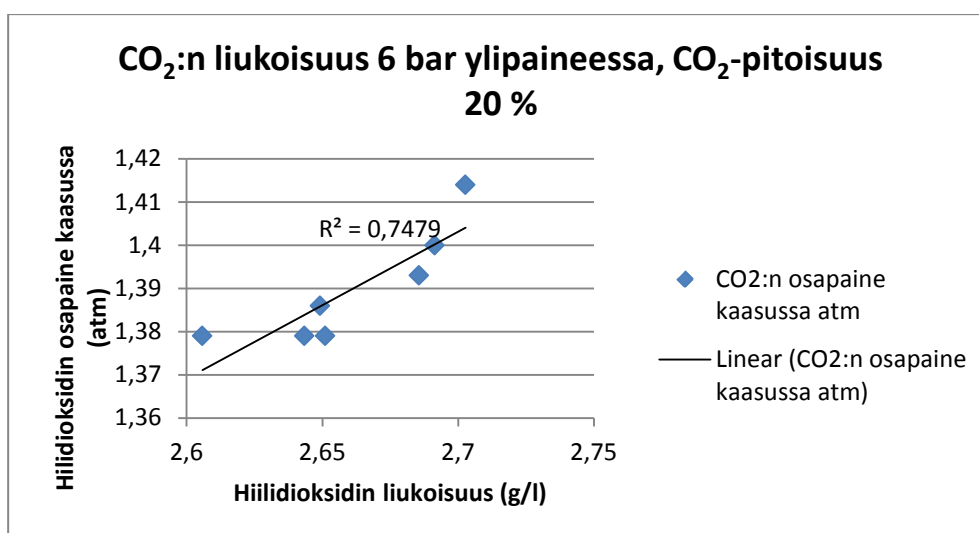
**KUVA 18. Hiilidioksidin arvioidun ja mitatun liukoisuuden suhde 8 bar ylipaineessa CO<sub>2</sub>-pitoisuuden ollessa 50 %**

Hiilidioksidin liukoisuus kasvaa pienehkössä paineessa ja kohtalaisen alhaisessa syöttöpitoisuudessa lineaarisesti (kuva 19). Paineen ja syöttöpitoisuuden nostamisen yhteydessä hajontaa alkaa kuitenkin esiintyä (kuvat 20, 21 ja 22). Erityisesti tämä on havaittavissa tilanteessa, jossa alhainen paine yhdistetään korkeaan syöttöpitoisuuteen. (kuva 23).

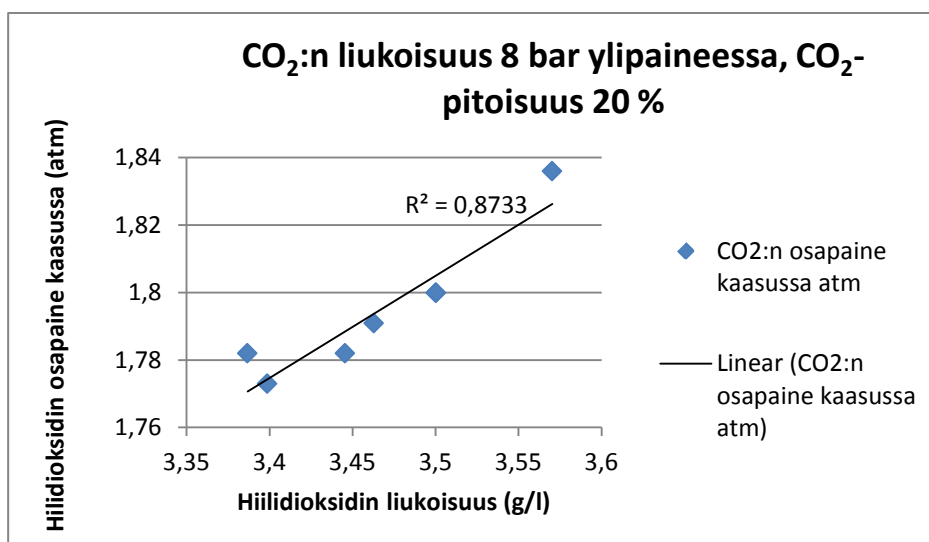




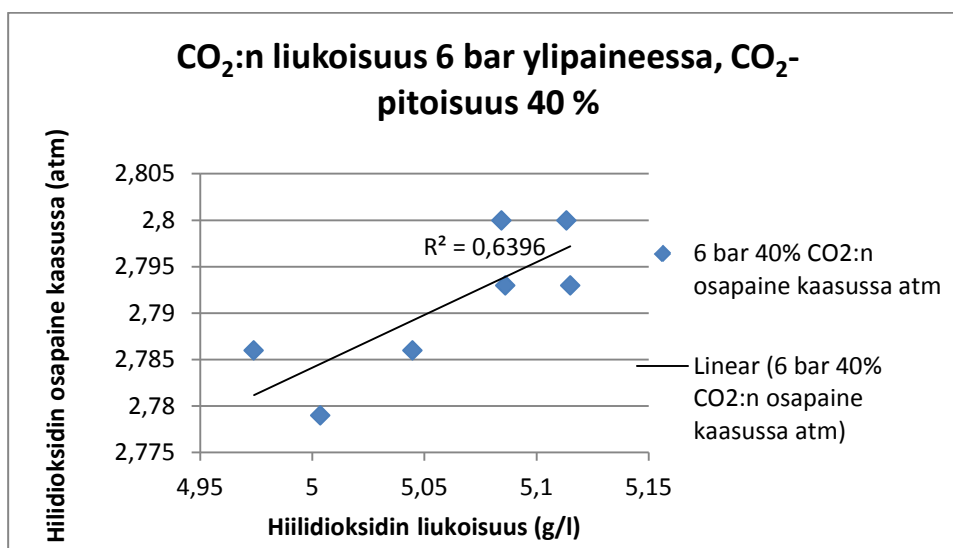
**KUVA 19.** Hiilidioksidin osapaine liukoisuuden funktiona, kun hiilidioksidin pitoisuus on 20 % ja ylipainetta 3 bar.



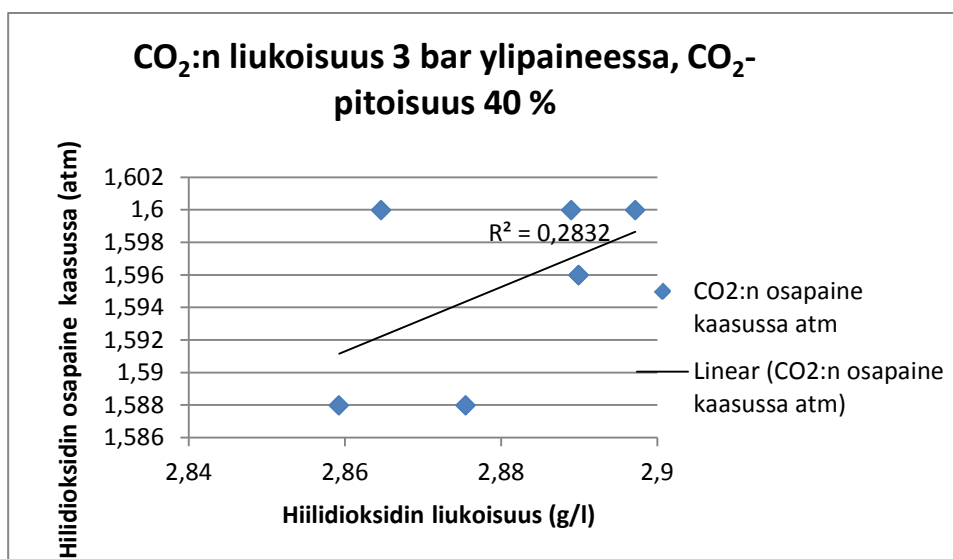
**KUVA 20.** Hiilidioksidin osapaine liukoisuuden funktiona, kun hiilidioksidin pitoisuus on 20 % ja ylipainetta 6 bar.



**KUVA 21.** Hiilidioksidin osapaine liukoisuuden funktiona, kun hiilidioksidin pitoisuus on 20 % ja ylipainetta 8 bar.



**KUVA 22.** Hiilidioksidin osapaine liukoisuuden funktiona, kun hiilidioksidin pitoisuus on 40 % ja ylipainetta 6 bar.



**KUVA 23. Hiilidioksidin osapaine liukoisuuden funktiona, kun hiilidioksidin pitoisuus on 40 % ja ylipainetta 3 bar.**

Alla olevissa taulukoissa (taulukot 2-5) on esitetty esimerkinomaisesti hiilidioksidin absorptiomääriä eri kierrosnopeuksilla tietyssä ylipaineessa ja hiilidioksidin syöttöpitoisuudessa sekä Henryn lain mukainen arvio maksimiabsorptiosta. Mitattu absorptio jää selvästi alle arvioidun maksimiabsorptiotason. Syynä tähän on todennäköisesti se, että absorptio tapahtuu kohtalaisella viiveellä.

**TAULUKKO 2. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla, kun hiilidioksidin syöttöpitoisuus on 20 %**

3 bar, CO <sub>2</sub> -pitoisuus 20 %			
Sekoittimen kierrokset	Veden lämpötila (C°)	Arvio (Henryn laki) max CO <sub>2</sub> -absorptio (g/l)	CO <sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)
0	15,4	1,56	0,38
3000	15,4	1,56	0,62
5000	15,4	1,55	0,70
10000	15,4	1,58	0,81
15000	15,4	1,57	0,87
20000	15,4	1,56	0,91
26000	15,4	1,55	0,99

(jatkuu)

**TAULUKKO 2. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla, kun hiilidioksidin syöttöpitoisuus on 20 % (jatkuu)**

<b>6 bar, CO<sub>2</sub>-pitoisuus 20 %</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	16,2	2,70	0,83
3000	16,0	2,69	1,24
5000	15,9	2,69	1,42
10000	16,0	2,65	1,55
15000	16,1	2,64	1,73
20000	16,2	2,65	1,79
26000	16,6	2,61	1,84
<b>8 bar, CO<sub>2</sub>-pitoisuus 20 %</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	15,6	3,57	1,21
3000	15,6	3,50	1,64
5000	15,6	3,50	1,78
10000	15,8	3,46	2,02
15000	15,8	3,45	2,23
20000	16,1	3,40	2,26
26000	16,4	3,39	2,33

**TAULUKKO 3. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla, kun hiilidioksidin syöttöpitoisuus on 50 %**

<b>3 bar, CO<sub>2</sub>-pitoisuus 50 %</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	17,2	3,72	0,12
3000	17,2	3,70	0,67
5000	17,2	3,70	1,01
10000	17,2	3,70	1,66
15000	17,2	3,69	2,12
20000	17,2	3,69	2,43
26000	17,2	3,71	2,71

(jatkuu)

**TAULUKKO 3. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla, kun hiilidioksidin syöttöpitoisuus on 50 %. (jatkuu)**

<b>6 bar, CO<sub>2</sub>-pitoisuus 50 %</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	16,6	6,60	0,19
3000	16,3	6,68	1,63
5000	16,3	6,63	2,42
10000	16,5	6,62	3,50
15000	16,7	6,56	3,97
20000	16,7	6,56	4,23
26000	17	6,49	4,41
<b>8 bar, CO<sub>2</sub>-pitoisuus 50 %</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	16	8,63	0,54
3000	15,8	8,68	2,18
5000	15,9	8,66	3,29
10000	16	8,62	4,34
15000	16,1	8,63	4,89
20000	16,4	8,54	5,12
26000	16,8	8,44	5,36

**TAULUKKO 4. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla kaasun lämpötilaa muutettaessa.**

<b>Kaasun lämpötilatesti, 6 bar, CO<sub>2</sub> syöttöpitoisuus 20 %, kaasu 20 C°</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	18	2,55	0,76
3000	17,5	2,60	1,07
5000	17,4	2,61	1,34
10000	17,4	2,62	1,57
15000	17,6	2,60	1,64
20000	17,7	2,59	1,74
26000	17,9	2,57	1,76

(jatkuu)

**TAULUKKO 4. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla kaasun lämpötilaa muutettaessa. (jatkuu)**

<b>Kaasun lämpötilatesti, 6 bar, CO<sub>2</sub> syöttöpitoisuus 20 %, kaasu 150 C°</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	17,5	2,59	0,69
3000	17,5	2,59	1,14
5000	17,8	2,57	1,41
10000	18	2,55	1,57
15000	18,2	2,54	1,65
20000	18,3	2,53	1,70
26000	18,5	2,52	1,75

**TAULUKKO 5. Hiilidioksidin arvioitu maksimiabsorptio ja mitattu absorptio eri sekoituksen kierrosluvuilla jäähdytettäessä.**

<b>Sekoittimet sarjaan kytkettynä 6 bar, CO<sub>2</sub> syöttöpitoisuus 20 %, jäähdytys, sekoitin 2 sekoittaa</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	15,1	2,76	1,69
3000	15,5	2,73	1,80
5000	15,4	2,74	1,74
10000	15,6	2,72	1,75
15000	15,8	2,71	1,74
20000	16,1	2,68	1,74
26000	16,5	2,65	1,72
<b>Sekoittimet sarjaan kytkettynä 6 bar, CO<sub>2</sub> syöttöpitoisuus 20 %, jäähdytys, sekoitin 1 ja 2 sekoittaa</b>			
<b>Sekoittimen kierrokset</b>	<b>Veden lämpötila (C°)</b>	<b>Arvio (Henryn laki) max CO<sub>2</sub>-absorptio (g/l)</b>	<b>CO<sub>2</sub> absorptio veteen (g/l)</b>
0	15,1	2,76	1,69
3000	15,8	2,69	1,72
5000	15,9	2,69	1,72
10000	16,1	2,67	1,72
15000	16,6	2,63	1,70
20000	16,9	2,57	1,64
26000	17,6	2,51	1,66

## 9 TEHOHÄVIÖT VOIMALAITOKSISSA

Toistaiseksi kaupallisesti kehittynein hiilidioksidin talteenottomenetelmä savukaasuis- ta perustuu kemialliseen pesuun. Menetelmän tehohäviöt aiheutuvat pääasiassa liuot- timen regeneroinnissa, regenerointiin tarvittavan höyryn tuotannossa, puhaltimien ja pumppujen käytössä sekä erotetun hiilidioksidin puristuksessa. Lämpöenergian tarve prosessissa vaihtelee 2,7 ja 3,3 GJ/tCO<sub>2</sub> välillä. Sähkötarve taas vaihtelee 0,06 ja 0,11 GJ/tCO<sub>2</sub> välillä hiilivoimalaitoksilla sekä 0,21 ja 0,33 GJ/tCO<sub>2</sub> välillä maakaasu- kombivoimalaitoksilla. Hiilidioksidin puristaminen 110 baarin paineeseen kuluttaa lisäksi noin 0,4 GJ/tCO<sub>2</sub>. [2, s. 8.]

## 10 ESIMERKKITAPAU: MERI-PORIN PROJEKTI

Suomessa tiettävästi pisimmälle edennyt projekti hiilidioksidin talteenottotekniikan kehittämisessä oli Fortumin ja Teollisuuden Voiman yhteisprojektina suunnittelema CCS-järjestelmän asentaminen Meri-Porin 565 MW hiilivoimalaitokselle vuoteen 2015 mennessä. Vuosia jatkuneesta kustannusarvioltaan 500 miljoonan euron hank- keesta luovuttiin sittemmin Fortumin strategiamuutoksen vuoksi. Syynä oli mitä il- meisimmin hankkeen vaatiman rahoituksen puute. [46.]

Projektin tavoitteena oli ottaa talteen, kuljettaa ja varastoida geologisesti yli 1,25 mil- joonaa tonnia hiilidioksidia vuosittain, mikä vastasi yli 1,5 % Suomen kaikista CO<sub>2</sub>- päästöistä vuonna 2007. Voimalaitoksen savukaasupesurilla olisi erotettu kemiallisesti 50 % laitoksen tuottamista savukaasuista talteenottoasteen ollessa yli 90 %. Talteenot- to olisi perustunut aminohapposuolateknologiaan, joka on sekä energiatehokas että ympäristöystävällinen verrattuna ensimmäisen sukupolven amiiniteknologioihin. Sitä käyttämällä olisi vältetty savukaasujen typpi- ja rikkipäästöt. Erotusprosessi olisi kui- tenkin sitonut energiaa ja talteenotto olisi heikentänyt laitoksen kokonaishyötysuhdet- ta 65 MW (noin 5 % -yksikköä). [47.]

Talteen otettu hiilidioksidi olisi kuljetettu jäähdytettynä nesteinä laivalla (tilavuus noin 20 000 m<sup>3</sup>) Pohjanmerelle, jossa se olisi varastoitu 1800 - 2000 km päähän geo- logiseen muodostumaan yli kilometrin syvyyteen merenpohjan alapuolelle. Ennen injektointia hiilidioksidi oli aiottu pumpata korkeaan paineeseen ja lämmittää. Varas-

ton yläpuolella kerrottiin olevan useita hiilidioksidia läpäisemättömiä kerroksia, jotta hiilidioksidi ei olisi päässyt ilmakehään. [47.]

## 11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Pilottiprojektissa tehdyissä mittauksissa havaittiin, että voimakkaan sekoituksen merkitys hiilidioksidin absorptioon oli oletettua vähäisempi. Hiilidioksidin absorboitumiseen riitti vähäinen sekoitus, kun absorptiolle annettiin aikaa. Sekoitus on silti jossain määrin tarpeen, sillä sekoituksesta aiheutuva kuplanmuodostus lisää absorptiopinta-alaa kaasun ja nesteen välillä. Lisää tutkimusta kuitenkin tarvitaan, jotta saataisiin selville viiveen merkitys absorptioon. Myös esimerkiksi sekoituksen kestolla voisi olla absorption kannalta merkitystä. Saadut mittaustulokset seuraavat kuitenkin Henryn lakia, eli tavoitteena olleeseen ylikyllästymistilaan ei ainakaan näiden tulosten perusteella päästy.

Sopivan liuottimen lisääminen prosessiin voisi lisätä absorption tehokkuutta. Useimpien tunnettujen liuottimien ongelmana hiilidioksidin talteenottoa ajatellen on kuitenkin se, että ne liuottavat paitsi hiilidioksidia, myös muita kaasuja. Toisin sanoen ne eivät ole riittävän selektiivisiä hiilidioksidin suhteen, mikä vaikeuttaa esimerkiksi hiilidioksidin hyötykäyttömahdollisuuksia. Vesi itsessään olisi hyvä hiilidioksidin liuotin, sillä esimerkiksi typen liukoisuus veteen on huomattavasti vähäisempää, mutta se ei näytä yksistään riittävän. Esimerkiksi etanolin potentiaalista tähän tarkoitukseen on keskusteltu. Aihealueen tutkimusta kuitenkin jatketaan.



## LÄHTEET

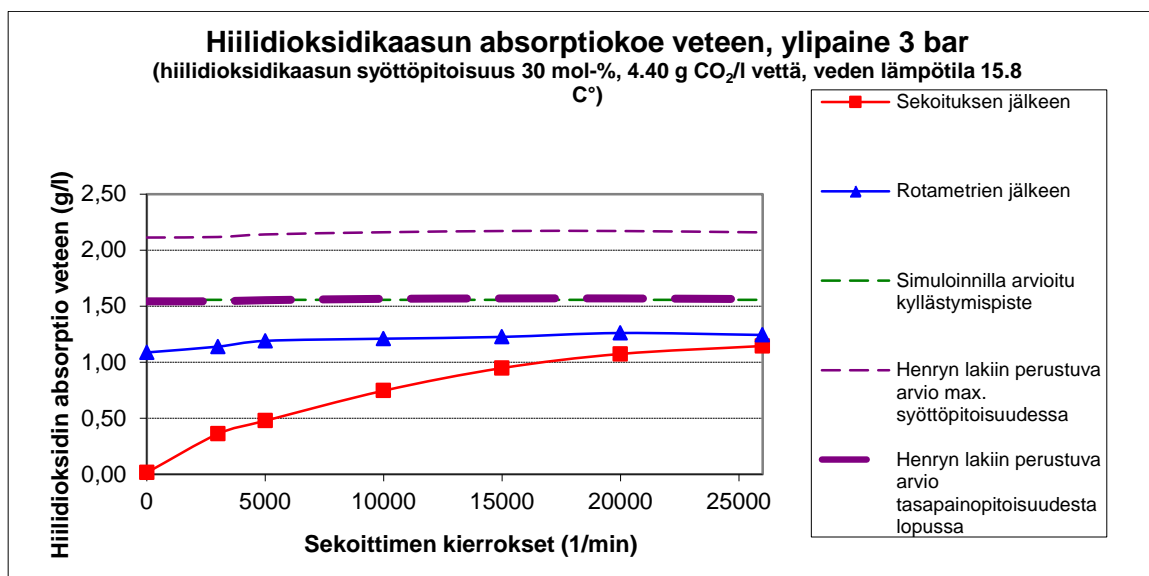
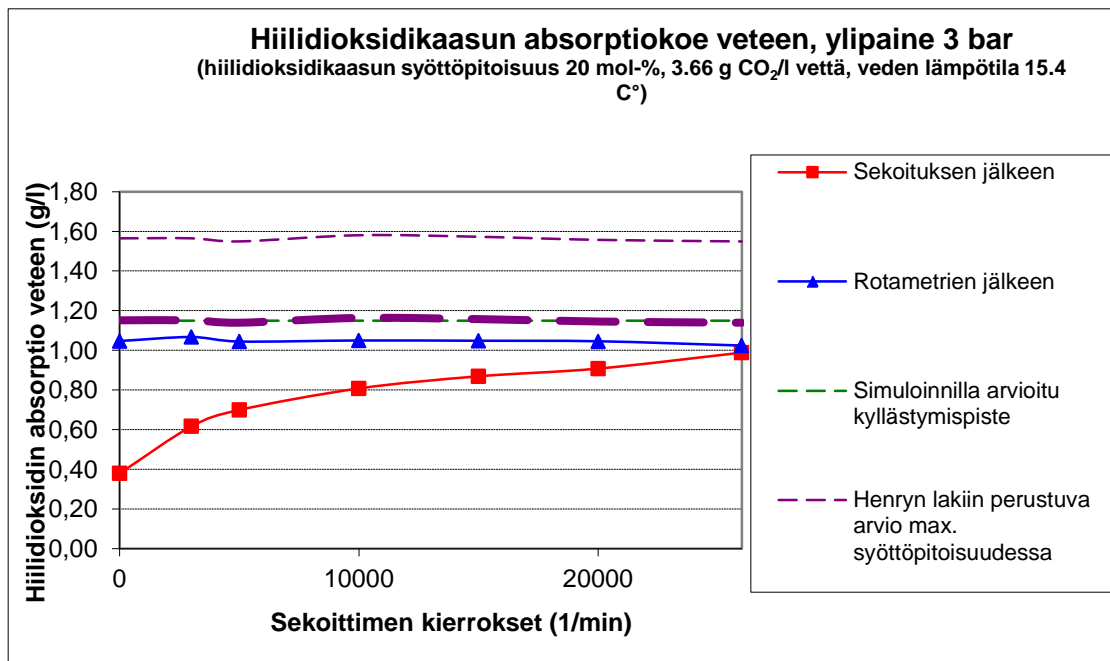
1. CO<sub>2</sub> –raportti – Ilmastomuutos ja energia. Verkkolehti. <http://www.co2-raportti.fi/?page=ilmastonmuutos>. Päivitetty 28.8.2011. Luettu 28.8.2011.
2. Gulin, Tommy, Kauppila, Mats, Saijonmaa, Pekka & Yrttiaho, Tuomas 2009. Hiilidioksidin talteenottomenetelmät. Ympäristöystävälliset energiaprosessit – erikoistyö 30.3.2009.
3. Hallitustenvälinen ilmastopaneeli (IPCC) 2007. Neljäs arviointiraportti. Ilmastomuutos 2007: yhteenvetoraportti. Tiivistelmä päätöksentekijöille. Valtion ympäristöhallinnon verkkosivu. PDF – dokumentti. [www.ymparisto.fi](http://www.ymparisto.fi) Päivitetty 5.3.2008. Luettu 4.7.2010.
4. Teir, Sebastian, Tsupari, Eemeli, Koljonen, Tiina, Pikkarainen, Toni, Kujanpää, Lauri, Arasto, Antti, Tourunen, Antti, Kärki, Janne, Nieminen, Matti & Aatos, Soile 2009. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). VTT:n tiedotteita 2503. Helsinki: Edita Prima Oy. PDF -dokumentti saatavissa <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>. Päivitetty 19.10.2009. Luettu 4.7.2010.
5. Ilmatieteen laitos. WWW –sivut <http://ilmatieteenlaitos.fi/> Päivitetty 9.11.2010. Luettu 24.11.2010.
6. Tans, Pieter (Dr.) & Keeling, Ralph (Dr.) 2011. National Oceanic & Atmospheric Administration / Earth System Research Laboratory (NOAA/ ESRL) & Scripps Institution of Oceanography. WWW-sivut <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> Päivitetty 16.11.2011. Luettu 16.11.2011.
7. Perttilä, Matti 2009. Hiilidioksidi meressä. Teoksessa Haapala, Ilmari & Pulkkinen, Tuija (toim.) Maan ytimeistä avaruuteen. Ajankohtaista suomalaista geo- ja ympäristötieteellistä tutkimusta. Sastamala: Vammalan Kirjapaino Oy, 117- 123.
8. Carbon Capture and Storage: Overview of geological storage options. Greenpeace International. 2008. PDF – dokumentti. <http://www.greenpeace.org/> Päivitetty 28.4.2008. Luettu 4.7.2010.
9. Hiilidioksidipäästöt kuplavedeksi. 2009. Tiede -lehden verkkojulkaisu <http://www.tiede.fi> Päivitetty 01.04.2009. Luettu 10.10.2010.
10. Tuoremehu säilyväksi hiilidioksidilla. 2000. Tiede -lehden verkkojulkaisu <http://www.tiede.fi> Päivitetty 24.08.2000. Luettu 10.10.2010.
11. Home, Silja 1997. Miksi hiiva tuottaa taikinassa hiilidioksidia mutta oluessa alkoholia? Tiede 2000 -lehti 7/1997.
12. Whipple, Devin T. & Kenis, Paul J. A. 2010. Prospects of CO<sub>2</sub> Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1 (24), 3451–3458.

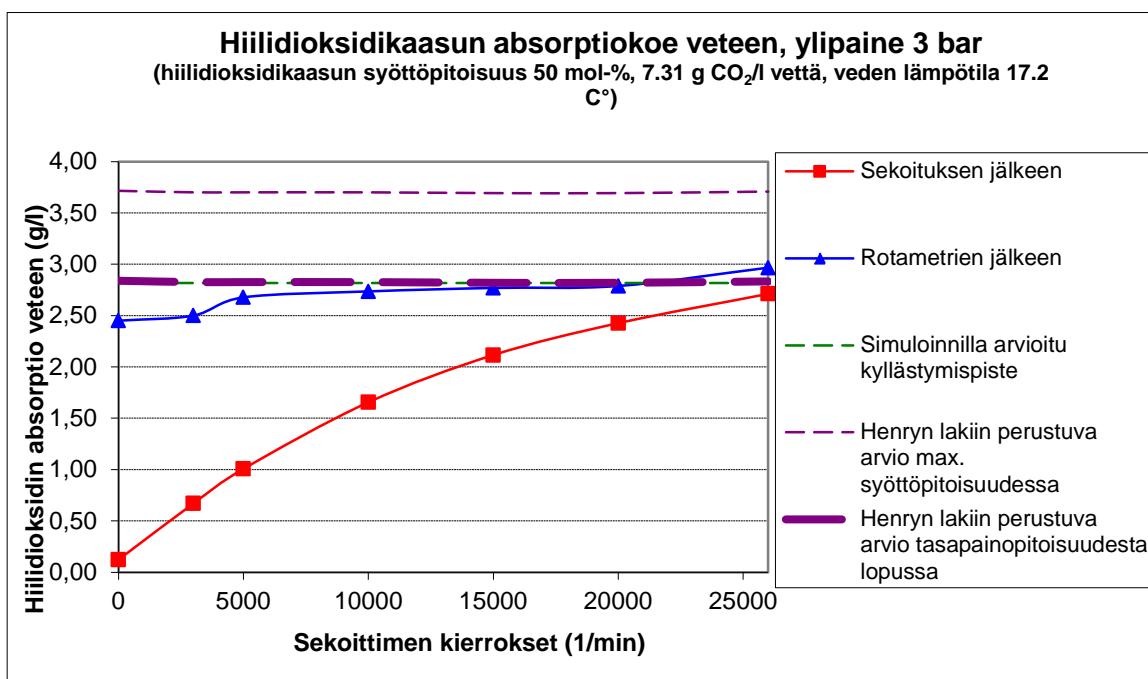
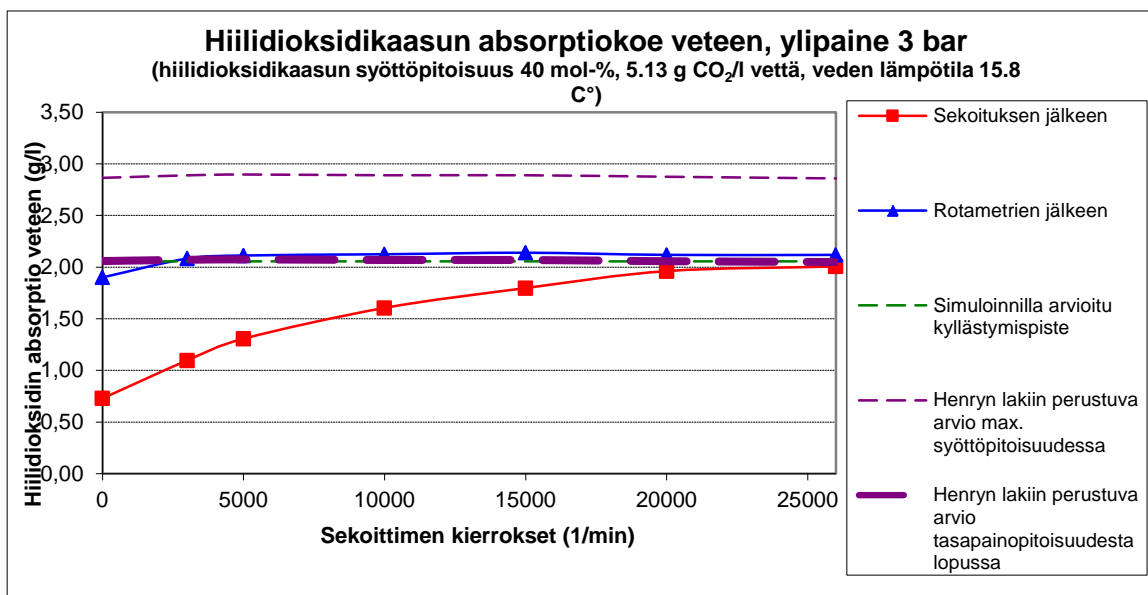
13. Maginn, Edward J. 2010. What to Do with CO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, 1, 3478–3479.
14. Roy, Somnath C., Varghese, Oomman K., Paulose, Maggie & Grimes, Craig A. 2010. Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano*, 2010, 4 (3), 1259–1278.
15. Wood, Colin D., Tan, Bien, Zhang, Haifei & Cooper, Andrew I. 2007. Supercritical Carbon Dioxide as a Green Solvent for Polymer Synthesis. Teoksessa Letcher, Trevor M. (toim.) *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*. Amsterdam: Elsevier Publications, 383-393.
16. Antila, Anna-Maija, Karppinen, Maarit, Leskelä, Markku, Mölsä, Heini & Pohjakallio, Maija 2009. *Tekniikan kemia*. 10.–11. painos. Helsinki: Edita Prima Oy, 92-93, 231, 358.
17. Voimaloista hiilinieluja. 2006. *Tiede –lehden verkkojulkaisu* <http://www.tiede.fi>. Päivitetty 17.11.2006. Luettu 9.10.2010.
18. Olajire, Abass A. 2010. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications. *Energy* 6/2010 (35), 2610-2628.
19. Hirvonen, Janne 2010. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen ja analysointimenetelmät. Jyväskylän yliopisto. Fysiikan laitos. Uusiutuvan energian maisteriohjelma. Pro gradu – tutkielma.
20. Lätelä, Jussi 2007. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen liikennepolttoaineeksi vastavirtavesiabsorptiolla. Jyväskylän yliopisto. Bio- ja ympäristötieteen laitos, Ympäristötiede. Pro gradu – tutkielma.
21. Burr, Barry & Lyddon, Lili 2008. A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal. Bryan Research & Engineering, Inc. 87th Annual Gas Processors Association (GPA) Convention 2. - 5.3. 2008 in Grapevine, Texas. Publication.
22. Kohl, Arthur & Nielsen, Richard 1997. *Gas Purification*. Fifth edition. Houston, Texas, USA: Gulf Publishing Company, 426-1188.
23. Bucklin R.W. & Schendel R. L. 1984. Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes. *Energy Processes* vol 4 no. 3, 137-142.
24. Työterveyslaitoksen perustelumuistio N-metyyli-2-pyrrolidonin biologisen altistumisindikaattorin toimenpideraja-arvolle. 2010. Työterveyslaitos. PDF – dokumentti. <http://www.ttl.fi> Päivitetty 21.10.2010. Luettu 20.11.2010.
25. Kierzkowska-Pawlak, Hanna 2007. Pressure swing absorption of carbon dioxide in n-methyl-2-pyrrolidone solutions. *Polish Journal of Chemical Technology* 9/ 2/ 2007, 106-109.

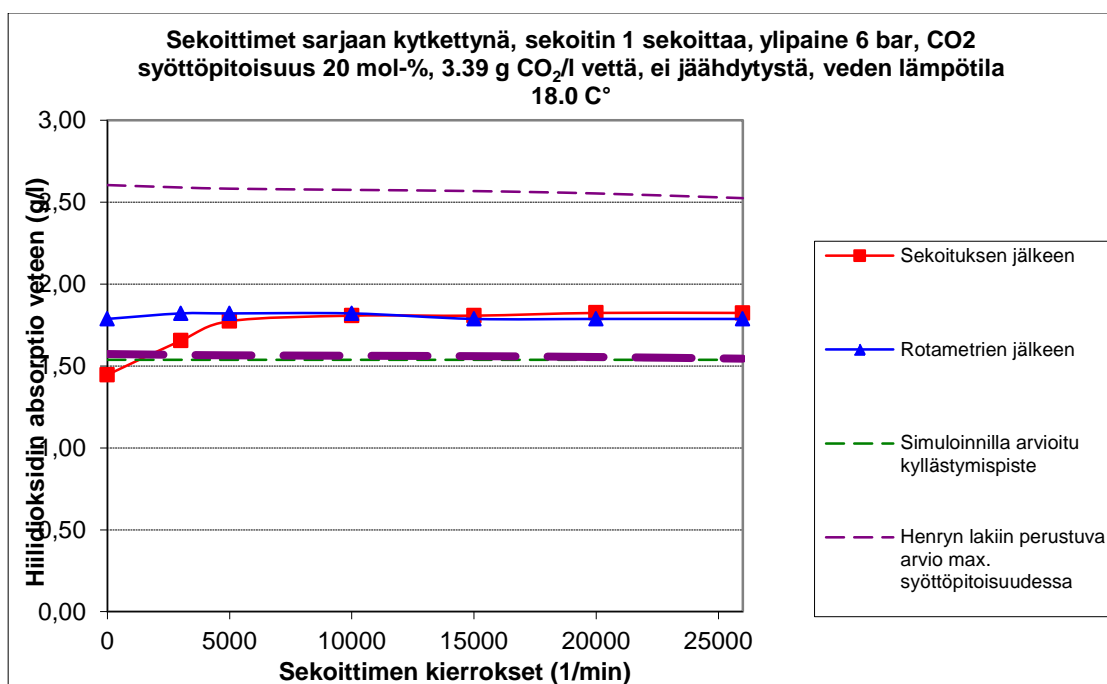
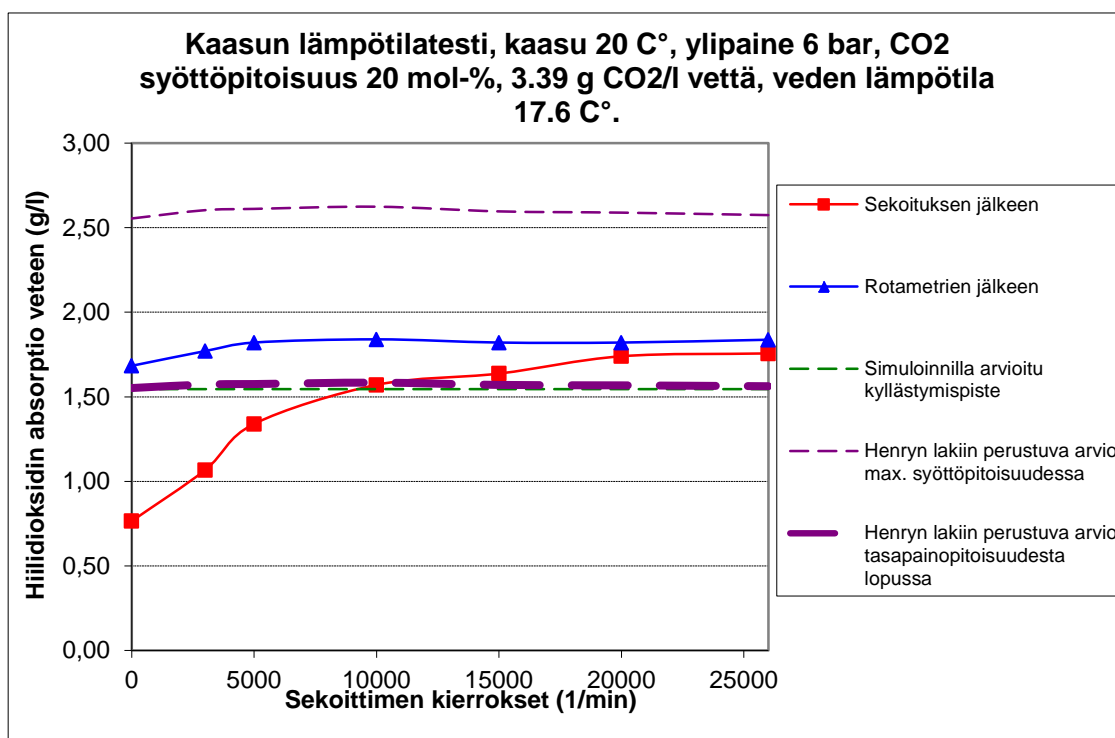
26. Zhang, Jianmin, Sun, Jian, Zhang, Xiaochun, Zhao, Yansong & Zhang Suojia. The recent development of CO<sub>2</sub> fixation and conversion by ionic liquid. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 1/2011, 142–159. Review.
27. Herzog, Howard, Meldon, Jerry & Hatton, Alan 2009. Advanced Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. Massachusetts Institute of Technology. PDF –tiedosto <http://web.mit.edu/mitei/docs/reports/herzog-meldon-hatton.pdf>. Päivitetty 26.6.2009. Luettu 12.12.2010.
28. Plasynski, S. I., Litynski, J. T., McIlvried, H. G. & Srivastava, R. D. 2009. Progress and New Developments in Carbon Capture and Storage. *Critical Reviews in Plant Science* 28 (2009), 123-138.
29. New Membranes design will improve carbon dioxide capture. 2011. *Oil & Gas Engineer – Environment Solution*. Verkkolehti <http://www.engineerlive.com/Oil-and-Gas-Engineer/> Päivitetty 1.9.2011. Luettu 1.9.2011.
30. Ciferno, Jared P., Fout, Timothy E., Jones, Andrew P. & Murphy, James T. 2009. Capturing Carbon from Existing Coal-Fired Power Plants. *Chemical Engineering Progress (CEP)* 04/2009. PDF -tiedosto. Saatavissa [www.aiche.org/cep](http://www.aiche.org/cep). Ei päivitystietoja. Luettu 10.10.2010.
31. Improved Carbon Sponges to Strip Carbon Dioxide from Power Plant Exhausts. 2010. *Science Daily*. Verkkolehti. <http://www.sciencedaily.com>. Päivitetty 29.5.2010. Luettu 30.7.2010.
32. Enlisting a Drug Discovery Technique in the Battle Against Global Warming. 2010. *Science Daily*. Verkkolehti. <http://www.sciencedaily.com>. Päivitetty 4.2.2010. Luettu 30.7.2010.
33. Davy, Raymond. 2009. Development of catalysts for fast, energy efficient post combustion capture of CO<sub>2</sub> into water; an alternative to monoethanolamine (MEA) solvents. *Energy Procedia* 1 (2009), 885-892.
34. Carbon Recycling. 2008. Consortium for Energy, Economics and the Environment. University of Ohio. WWW-artikkeli <http://ce3.ohio.edu/carbonrecycling.aspx>. Päivitetty 30.5.2008. Luettu 1.11.2011.
35. Vaknin, Sharon 2009. Synthetic ‘tree’ promises to catch carbon. Verkkolehti. <http://news.cnet.com>. Päivitetty 24.6.2009. Luettu 1.10.2010.
36. New CO<sub>2</sub> “Scrubber” from Ingredient in Hair Conditioners. 2010. *Science Daily*. Verkkolehti. <http://www.sciencedaily.com>. Päivitetty 25.3.2010. Luettu 23.4.2010.
37. Capturing Carbon Dioxide In Tiny Bowls: Global Warming Fix From Microbes? 2010. *Science Daily*. Verkkolehti. <http://www.sciencedaily.com>. Päivitetty 16.7.2009. Luettu 14.8.2010.

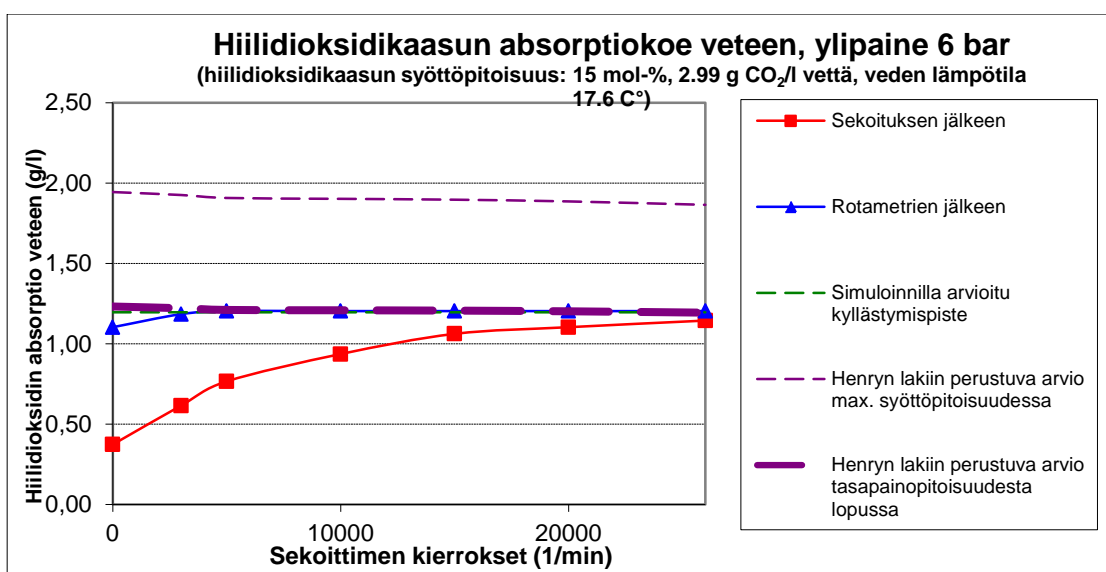
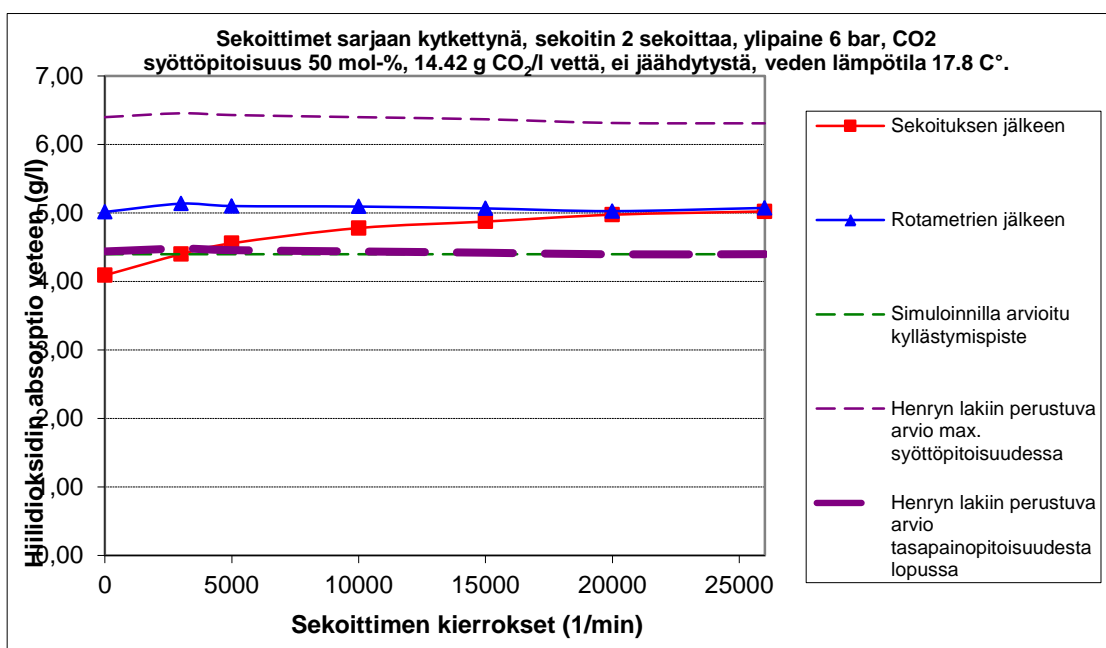
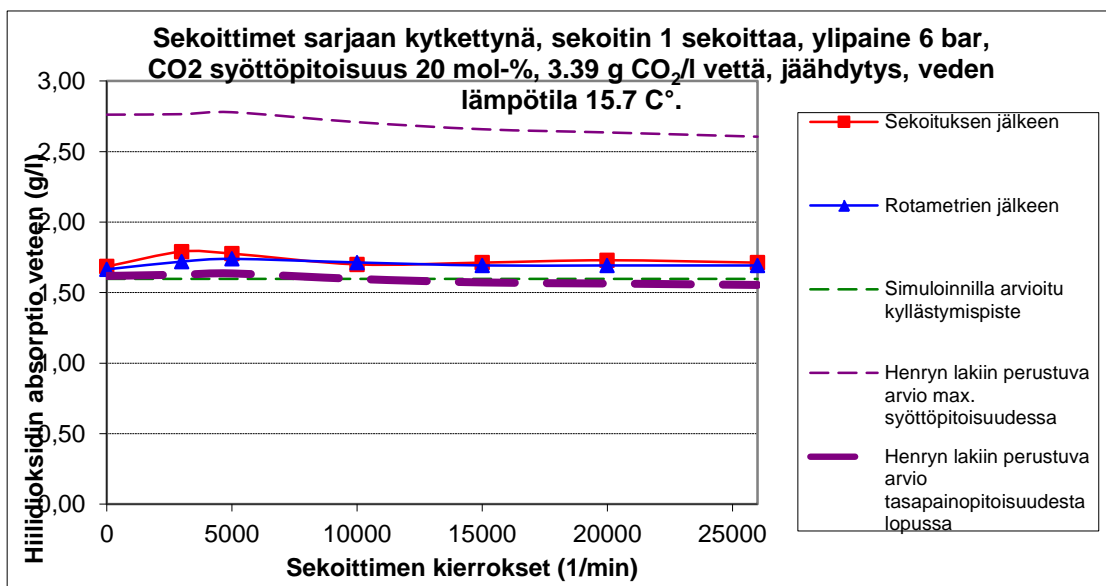
38. Novel Physical Solvents for Selective CO<sub>2</sub> Capture from Fuel Gas Streams at Elevated Pressures and Temperatures. 2008. *Energy Fuels* 22 (6), 3824-3837. Abstract.
39. Projects and Policy. 2010. *Carbon Capture Journal* May/June 2010 Issue 15, 14-24.
40. Ebbing, Darrel D. & Gammon, Steven D. 2002. *General Chemistry*. 7<sup>th</sup> edition. Boston: Houghton Mifflin Company, 514-516.
41. Laitinen, Risto & Toivonen, Jukka 1990: *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*. 5. painos. Hämeenlinna: Karisto Oy, 145.
42. Linnanen, Teijo 2010. Henkilökohtainen tiedonanto. Tutkija, DI. LUT Fiber Laboratory.
43. Virtausmittarit kaasuille. Kytölä Instruments. Yrityksen WWW-sivut <http://www.kytola.com/> Päivitetty 15.9.2011. Luettu 24.9.2011.
44. Geotech G100 CO<sub>2</sub> 0-20% Incubator Analyser Operating Manual. 2009. Geotechnical Instruments (UK) Ltd. PDF -dokumentti. <http://www.geotech.co.uk/> Päivitetty 7.8.2009. Luettu 10.9.2010.
45. G100 CO<sub>2</sub> Incubator Analyser by Geotech. Keison Products. Yrityksen WWW-sivut. [http://www.keison.co.uk/geotechnical\\_g100.shtml](http://www.keison.co.uk/geotechnical_g100.shtml). Päivitetty 10.9.2010. Luettu 10.9.2010.
46. Kervinen, Elina 2010. Suomi pakeni hiilipäästöjen talteenoton etulinjasta. *Helsingin Sanomat* 8.11.2010, B5.
47. Iso-Tryykäri, Mikko 2009. FINNCAP – Meri-Porin CCS -projekti. VTT:n CCS -seminaari Hanasaaressa 28.10.2009. PDF – dokumentti. Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen WWW-sivut <http://www.vtt.fi>. Päivitetty 29.10.2009. Luettu 4.7.2010.

## LIITTEET

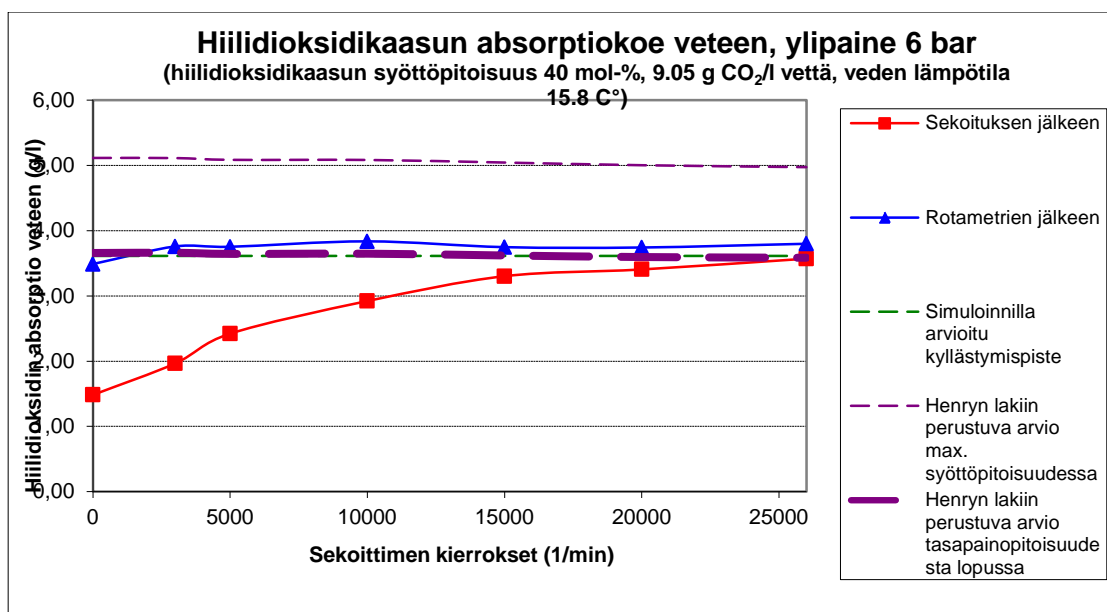
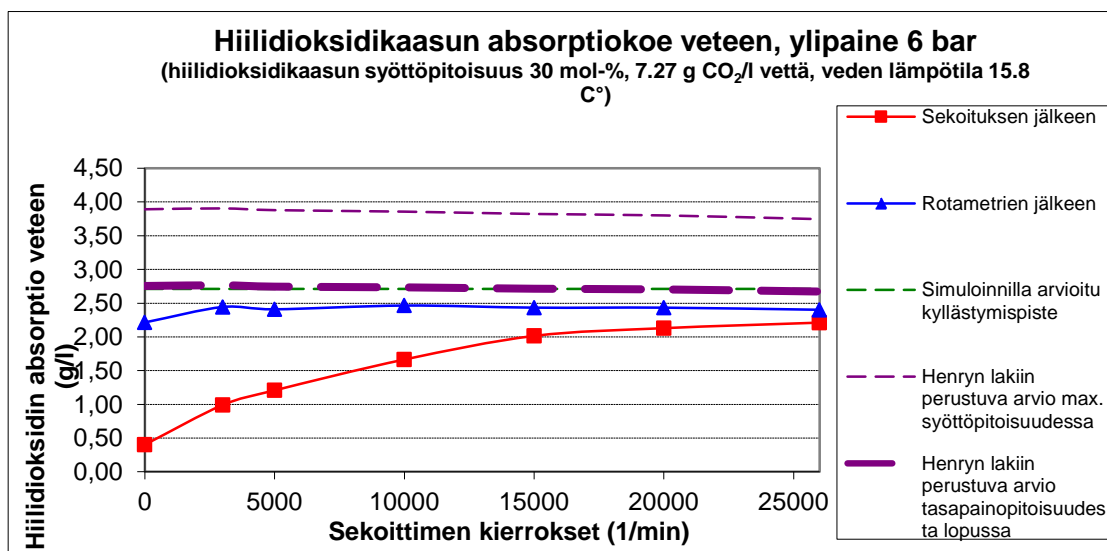
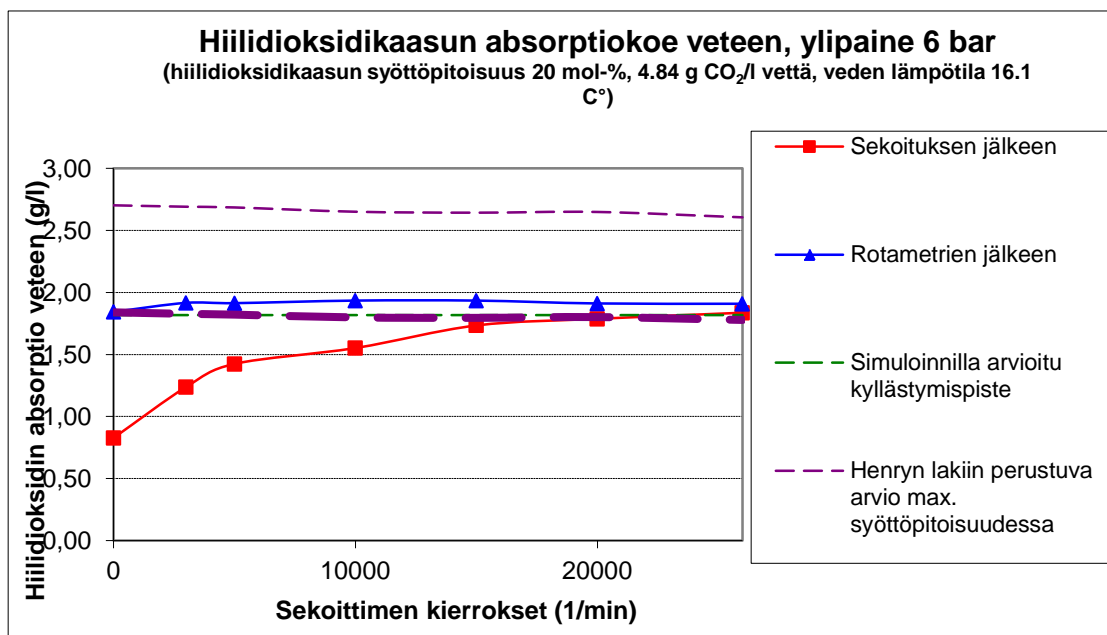




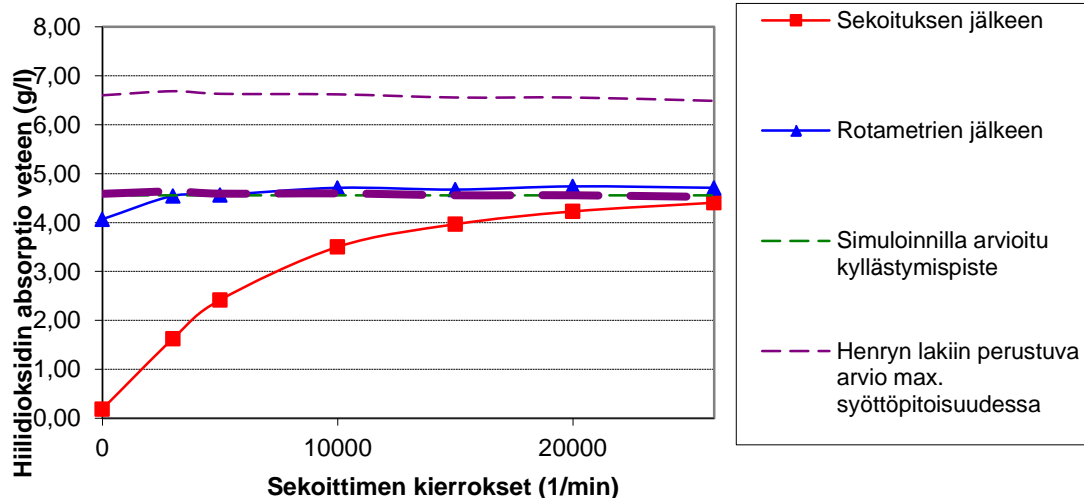




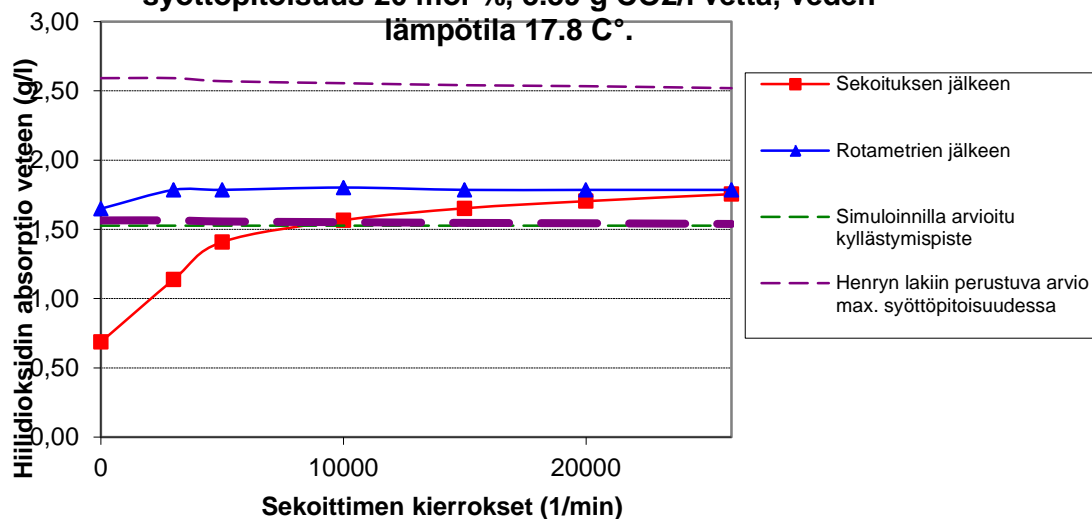


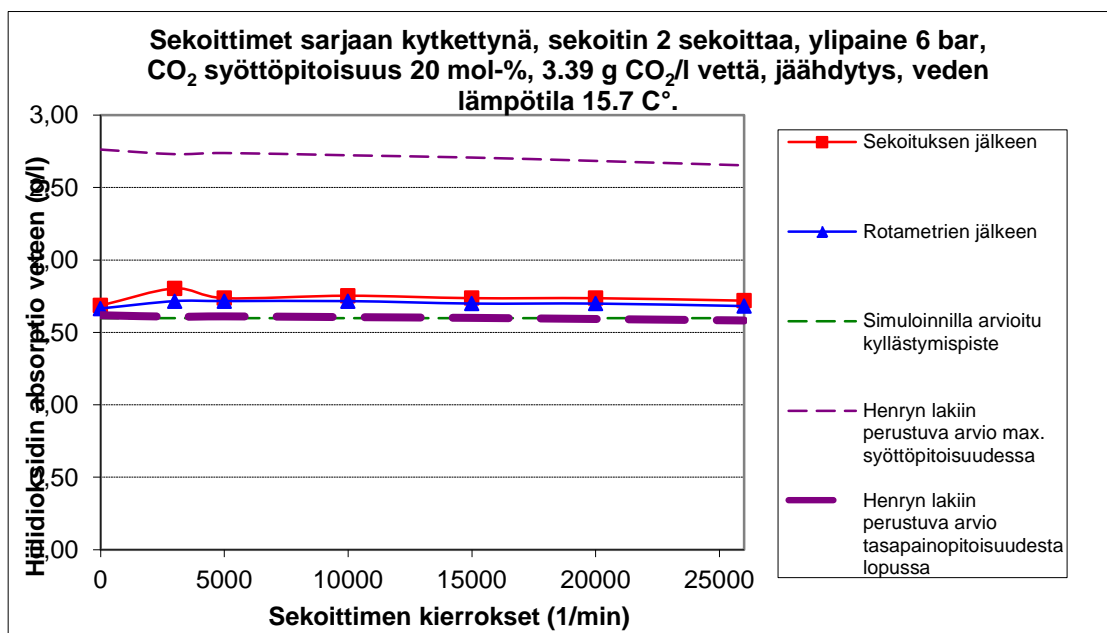
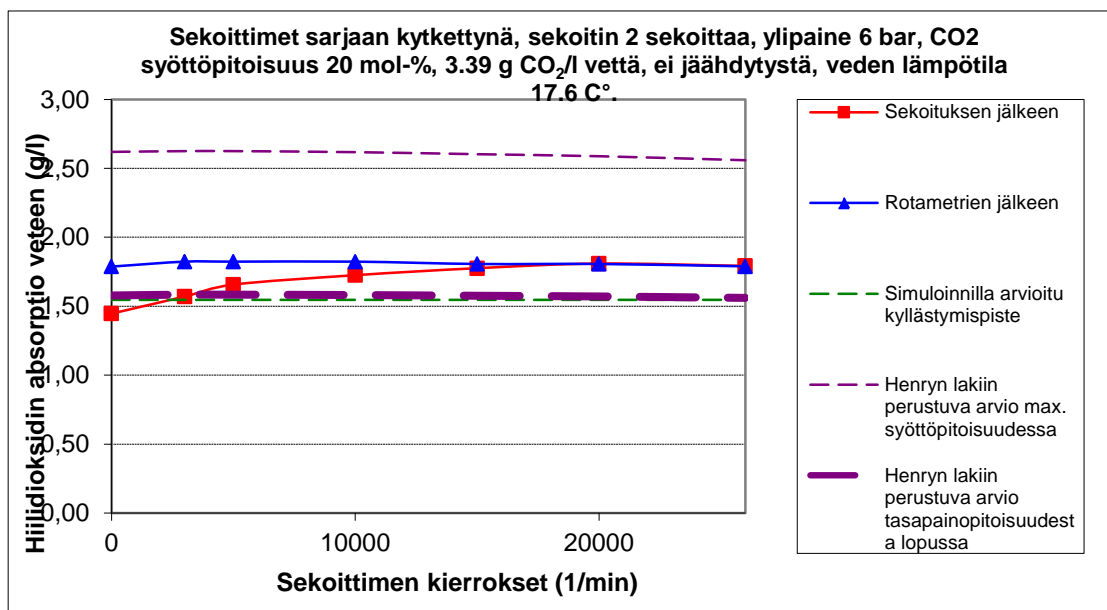


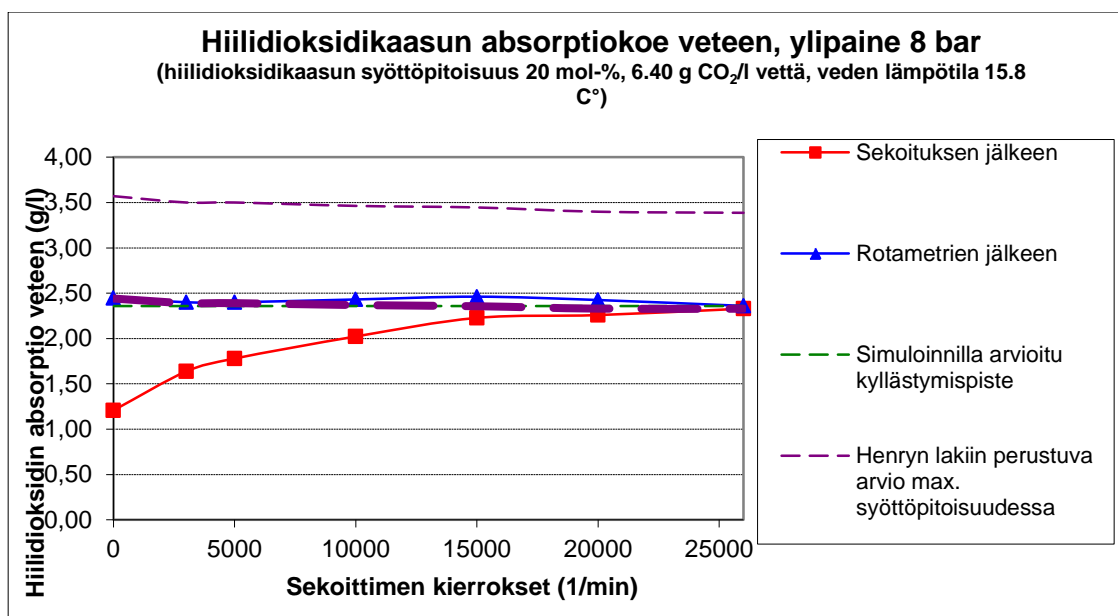
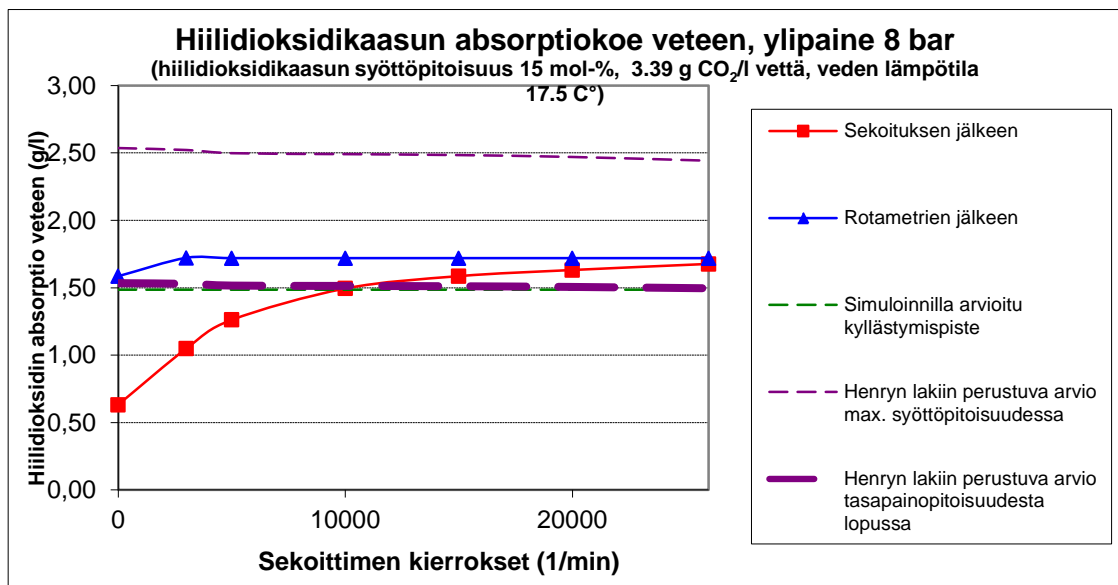
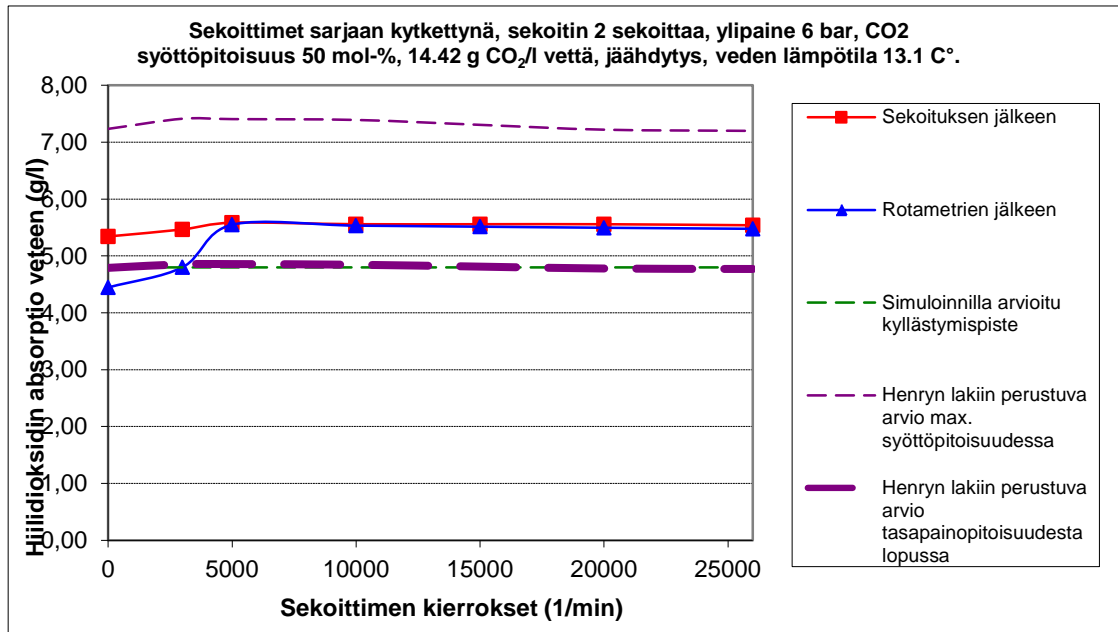
**Hiilidioksidikaasun absorptiokoe veteen, ylipaine 6 bar**  
 (hiilidioksidikaasun syöttöpitoisuus 50 mol-%, 9.68 g CO<sub>2</sub>/l vettä, veden lämpötila 16.6 C°)

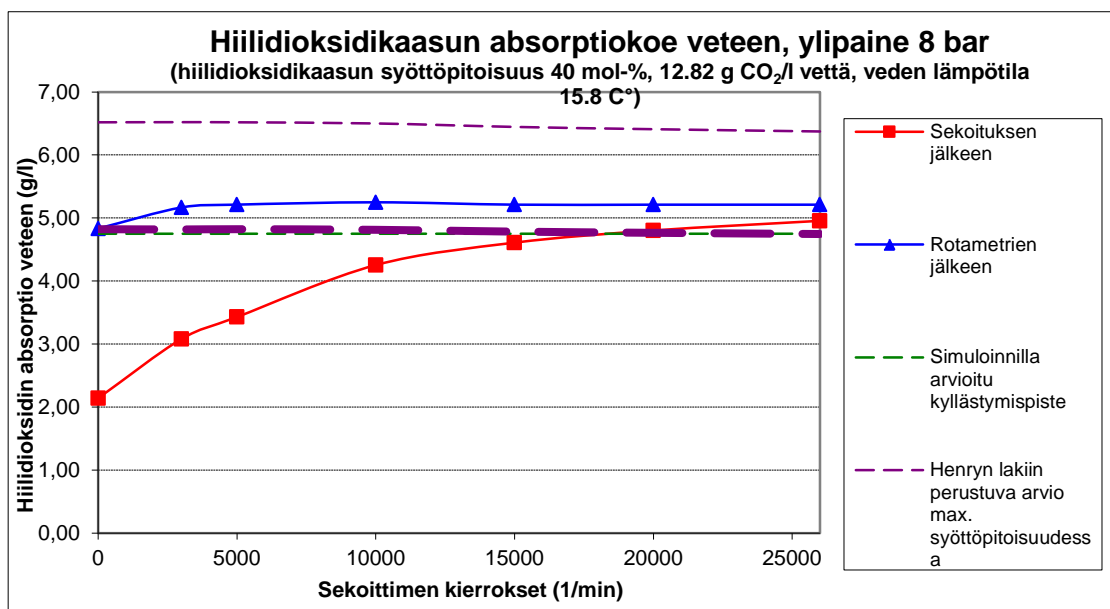
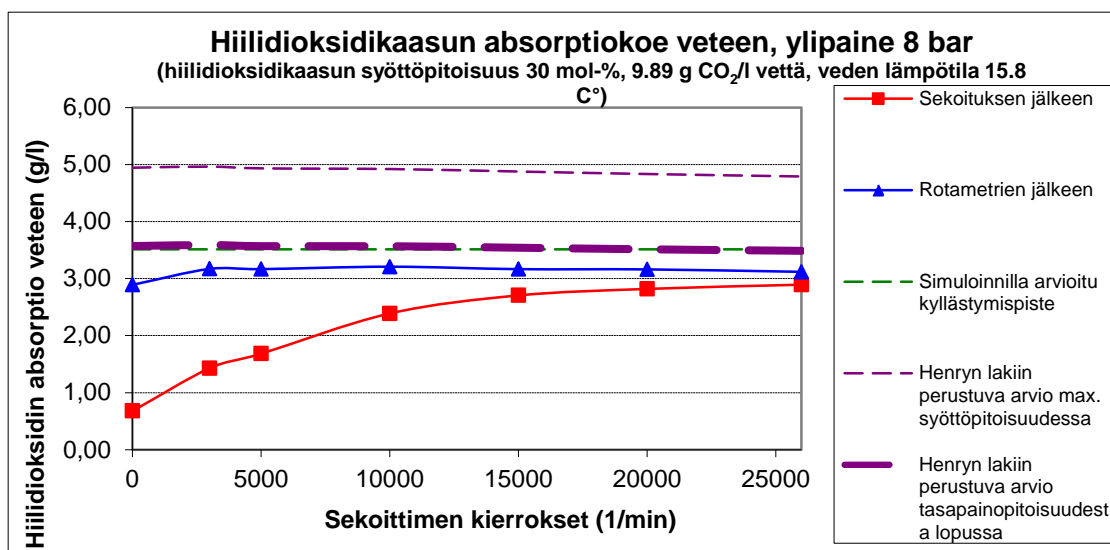


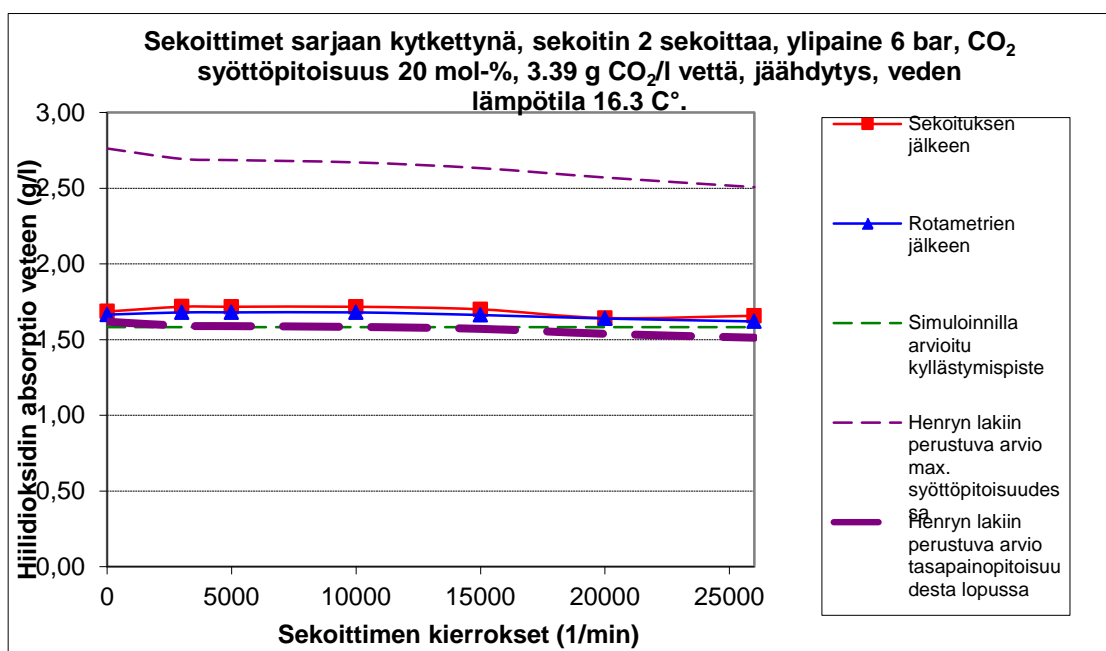
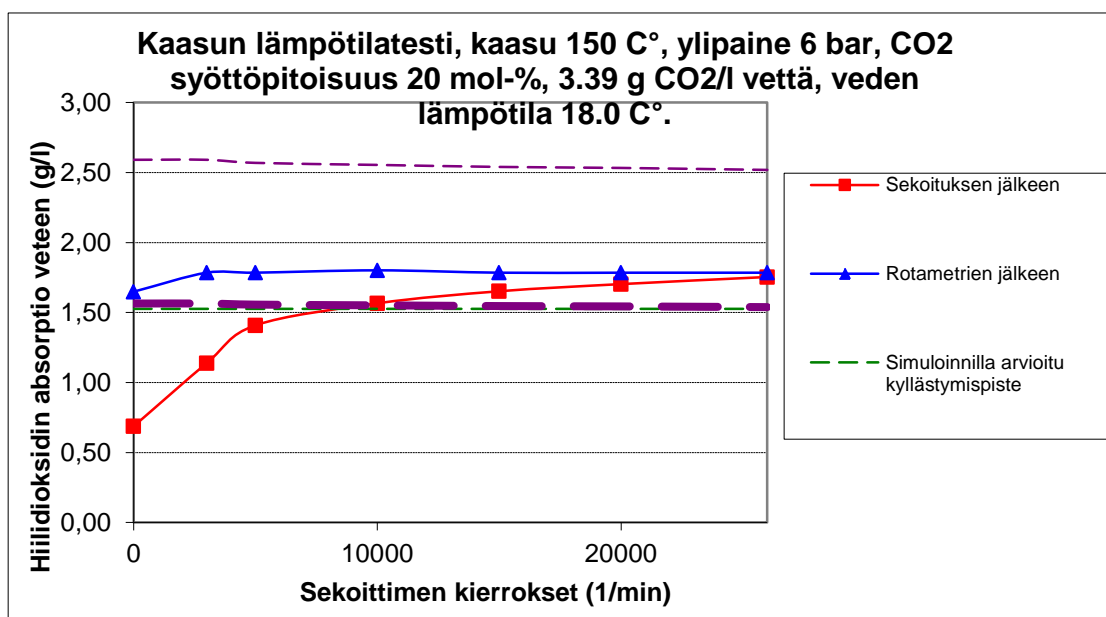
**Kaasun lämpötilatesti, kaasu 80 C°, ylipaine 6 bar, CO<sub>2</sub>**  
 syöttöpitoisuus 20 mol-%, 3.39 g CO<sub>2</sub>/l vettä, veden lämpötila 17.8 C°.

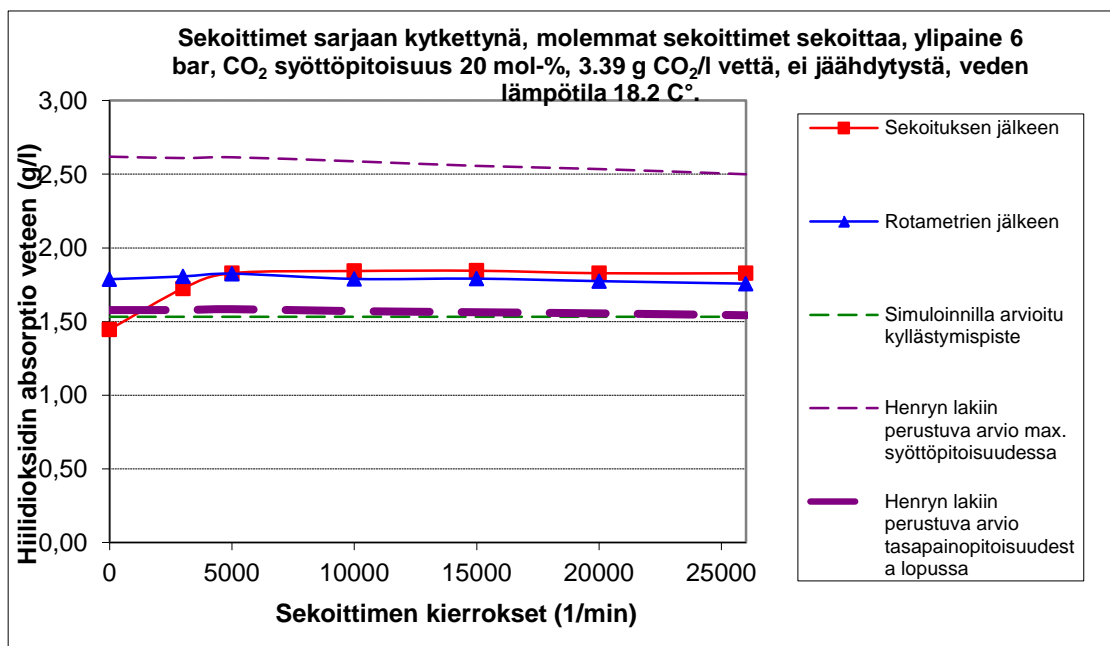












[42.]